

DISSERTATION

Korngrenzenkontakte aus eisenbasierten Supraleitern

Institut für Festkörperphysik
Physikalisch-Astronomische Fakultät
Friedrich-Schiller-Universität Jena

Eingereicht von: Stefan Schmidt
geboren am: 13.04.1985 in Suhl

Gutachter:

1. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Paul Seidel, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Paul Müller, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
3. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Hannes Töpfer, Technische Universität Ilmenau

Tag der Disputation: 17.07.2017

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Theoretische Grundlagen	10
2.1	Supraleitung	10
2.2	Eisenbasierte Supraleiter	12
2.2.1	Struktur der Einheitszelle	12
2.2.2	Elektrische Eigenschaften	13
2.2.3	Ausgewählte Materialien	15
2.3	Korngrenzenkontakte	18
2.3.1	Allgemeines	18
2.3.2	Korngrenzenkontakte aus Kuprat-Supraleitern	21
2.3.3	Der Korngrenzenwinkel	22
2.4	Josephsonkontakte	24
2.4.1	Die Josephsongleichungen	24
2.4.2	Das resistiv und kapazitiv überbrückte Kontaktmodell	25
2.4.3	Erweiterung des RCSJ-Modells	27
2.4.4	Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms	30
2.4.5	Magnetfeldabhängigkeit	34
2.4.6	Supraleitende Quanteninterferenzdetektoren	37
2.4.7	Phasensensitive Kontakte	38
3	Schichtabscheidung und experimentelle Methoden	40
3.1	Gepulste Laserdeposition	41
3.2	Molekularstrahlepitaxie	42
3.3	Schichtanalytik	43
3.4	Kathodenzerstäubung	44
3.5	Fotolithografie	45
3.6	Subtraktive Strukturierungsverfahren	46
3.7	Elektrische Messungen	48

4	Grundlegende Untersuchungen arsenfreier Supraleiter	51
4.1	Molekularstrahlepitaxie von LaPd_xSb_2	51
4.2	Elektrische Messungen an LaPd_xSb_2 -Schichten	51
4.3	Messungen an LaPd_xSb_2 -Mikrobrücken	54
5	Herstellung der Korngrenzenkontakte	57
5.1	Deposition von $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$	57
5.2	Molekularstrahlabscheidung von NdFeAs(O,F)	59
5.3	Molekularstrahlabscheidung von $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$	63
5.4	Messdesign	64
6	Korngrenzenkontakte aus $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ mit Eisenpuffer	67
6.1	Strom-Spannungs-Kennlinien	67
6.2	Einfluss von Mikrowelleneinstrahlung	70
6.3	Magnetfeldabhängigkeit	71
6.4	Natürlicher Quanteninterferenzdetektor	73
7	Großwinkelige Korngrenzenkontakte aus $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$	74
7.1	Strom-Spannungs-Kennlinien und deren Temperaturabhängigkeit . .	74
7.2	Einfluss äußerer Magnetfelder	77
7.3	Einfluss von Mikrowelleneinstrahlung	79
8	Korngrenzenkontakte aus NdFeAs(O,F)	83
8.1	Temperaturabhängigkeit des Widerstands	84
8.2	Strom-Spannungs-Kennlinien	85
8.3	Untersuchungen unter Mikrowelleneinstrahlung	93
9	Zusammenfassung und Ausblick	96
	Literaturverzeichnis	102
	Danksagung	116
	Eidesstattliche Erklärung	117

Kapitel 1

Einleitung

Die im Jahr 2008 durch Kamihara et al. entdeckten eisenbasierten Supraleiter [1] weisen in vielerlei Hinsicht neuartige und interessante Eigenschaften auf. Nach der überraschenden Entdeckung der Kuprate 1986 [2], die sich durch eine nie dagewesene Struktur-Eigenschaftsbeziehung auszeichnen, setzen die eisenbasierten Supraleiter einen weiteren großen Meilenstein bei der Untersuchung unkonventioneller Supraleiter. Durch ihre hohen Sprungtemperaturen und Stromtragfähigkeiten, die die Werte klassischer Supraleiter übersteigen, zogen die eisenbasierten Supraleiter das weltweite Interesse der Forschung auf sich. Sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der Anwendung sind einzigartige Ergebnisse zu erwarten. In diese beiden Schwerpunkte ordnet sich die vorliegende Arbeit ein. Dazu werden Wachstumsexperimente an unterschiedlichen Vertretern dieser Materialklasse vorgestellt, ihre grundlegenden elektrischen Eigenschaften untersucht und ihre Anwendbarkeit eingeschätzt.

Das namensgebende Eisen ruft in vielen Materialien eine Besonderheit hervor: im Phasendiagramm tritt oberhalb der supraleitenden Sprungtemperatur eine antiferromagnetische Ordnung auf. Die Untersuchung ihres Zusammenspiels mit dem Auftreten der Supraleitung ist von großer Bedeutung für die Grundlagenforschung, in der eine solche Koexistenz jahrelang ausgeschlossen wurde. Inwieweit diese magnetische Ordnung sogar ursächlich mit der Supraleitung der auch als Pniktide (beziehungsweise Chalcogenide) bezeichneten Materialklasse zusammenhängt, wird zurzeit intensiv diskutiert [3, 4, 5, 6].

Neben den magnetischen Besonderheiten weisen die Pniktide auch eine elektrische Einzigartigkeit auf. Die Fermifläche wird nicht nur von mehreren Bändern gleichzeitig geschnitten, diese Bänder weisen sogar unterschiedliche Vorzeichen auf. Das heißt, dass sowohl positive als auch negative Ladungsträger Cooperpaare bilden. Diese bisher noch nie beobachtete sogenannte s_{\pm} -Symmetrie des Ordnungsparameters ist

aus grundlagenphysikalischer Sicht sehr interessant, da völlig neue Effekte möglich sind. Darauf aufbauend wird dieser ungewöhnlichen Symmetrie auch die Fähigkeit zugeschrieben, als Basis für neuartige Anwendungen zu dienen [7, 8].

Josephsonkontakte stellen eine wichtige Grundlage für eine Vielzahl solcher Anwendungen dar und sind darüber hinaus ein vielseitiges Mittel zur Untersuchung fundamentaler Eigenschaften der Supraleitung in einem Material und an dessen Grenzflächen. In den Vorarbeiten von Döring [9, 10] und Schmidt [11, 12] wurde gezeigt, dass die Herstellung hybrider Dünnschicht-Josephsonkontakte, bestehend aus Pniktidsupraleitern und klassischen elementaren Supraleitern, möglich ist. Aufgrund ihrer komplexen Präparation ist die Reproduzierbarkeit von spezifischen Kontaktparametern jedoch schwierig, was bei der Verwendung von Pniktid-Einkristallen anstelle der Schichten sogar noch anspruchsvoller wird [13, 14].

Ein technologisch weniger fehleranfälliges Präparationsverfahren ist die sogenannte Korngrenzentechnologie [15]. Sie wurde entwickelt, um gezielt einzelne Korngrenzen in Kupratsupraleitern herstellen und charakterisieren zu können. Korngrenzenkontakte dominieren bei diesen Hoch- T_c -Supraleitern einen Großteil der Anwendungen und trugen entscheidend zum tieferen Verständnis der Leitungsmechanismen und der Symmetrie ihres Ordnungsparameters bei. Die Verwendung solcher Kontakte zur Erforschung der eisenbasierten Supraleiter ist aufgrund deren struktureller Ähnlichkeit mit den Kupraten naheliegend und vielversprechend. Diese Untersuchungen können darüber hinaus entscheidende Hinweise auf eine Nutzbarkeit der Pniktide in Hochleistungsanwendungen geben, bei denen der Einfluss von natürlichen Korngrenzen so gering wie möglich gehalten werden möchte. In dem Bereich könnte den eisenbasierten Supraleitern der Durchbruch gelingen, wenn sich bestätigt, dass ihre kritische Stromdichte die der Kuprate bei hohen Korngrenzenwinkeln übertrifft.

Weitere Anwendungen, insbesondere für die Messtechnik, können durch die Kopplung zweier Josephsonkontakte zu supraleitenden Quanteninterferenzdetektoren realisiert werden. Diese SQUIDs bieten darüber hinaus noch die Möglichkeit, komplexere Grundlagenuntersuchungen durchzuführen. Sogar der direkte physikalische Nachweis der s_{\pm} -Symmetrie könnte erbracht werden, wenn es gelingt, zwei nicht identische Kontakte mit bestimmten Eigenschaften in einer speziellen Geometrie miteinander zu koppeln [16]. Ein solches als phasensensitiver Kontakt beziehungsweise phasensensitives SQUID bezeichnetes Bauelement bedient sich sowohl der Korngrenzentechnologie als auch der hybriden Josephsonkontakte. Die genauen Spezifikationen der Einzelkontakte und des gesamten Bauelements, die zum Nachweis der Paarsymmetrie benötigt werden, sind Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit.

Um diese vielschichtigen Anwendungsbereiche abzudecken, bietet die Gruppe der Pniktid-supraleiter eine große Zahl von Materialien, die sich teilweise stark voneinander unterscheiden. Ihre Eignung für zivile und wissenschaftliche Anwendungen hängt von ihren grundlegenden physikalischen Parametern und ihrer atomaren Zusammensetzung ab. Nichttoxische Verbindungen können viel gefahrloser eingesetzt werden, während die Nutzung von ferromagnetischen Pufferschichten für einige Anwendungen wünschenswert und für andere störend ist. Ob Sauerstoff in der Einheitszelle vorhanden ist, hat Auswirkungen auf das Material selbst, insbesondere aber auch auf seine Korngrenzen.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Eigenschaften an je einem Materialbeispiel untersucht und auf ihre Eignung für verschiedene Anwendungen geprüft. Dabei wurde LaPdSb_2 als Vertreter arsenfreier Pniktid-supraleiter ausgewählt. Das Material $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ erhält spezielle Eigenschaften durch seinen ferromagnetischen Puffer, während das der gleichen Pniktidklassen angehörige $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ auf die Pufferschichten verzichtet. Außerdem wird das sauerstoffhaltige NdFeAs(O,F) behandelt, das sich durch seine hohe Sprungtemperatur auszeichnet. Zielstellung der Arbeit ist es, aus diesen Materialien Korngrenzenkontakte zu präparieren und möglichst umfassend zu charakterisieren. Schwerpunkte sind dabei die Temperatur-, Mikrowellen- und Magnetfeldabhängigkeiten der jeweiligen Josephsonkontakte, insbesondere als Funktion des Korngrenzenwinkels.

Nach der Einleitung werden in **Kapitel 2** zunächst die für das Verständnis der Arbeit benötigten theoretischen Grundlagen eingeführt. Insbesondere werden theoretische Modelle aus der Fachliteratur behandelt und simuliert, um sie später als Auswertungsgrundlage für die Messwertdiskussion heranziehen zu können. Weiterhin werden Vergleiche zu den Kupratsupraleitern angestellt, die für die systematischen Untersuchungen der Arbeit wichtig sind. Im anschließenden **Kapitel 3** werden die experimentellen Methoden vorgestellt, die zur Herstellung und Präparation der eisenbasierten Supraleiter angewendet wurden. Elektrische Untersuchungen an arsenfreien LaPd_xSb_2 -Schichten ohne künstliche Korngrenze sind Inhalt des **4. Kapitels**. Das darauffolgende **Kapitel 5** beschäftigt sich mit den Herstellungsbesonderheiten und strukturellen Untersuchungen der drei übrigen Materialien sowie der Präparation der Korngrenzenkontakte. Die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung solcher Kontakte aus $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ werden in **Kapitel 6** behandelt. Besonderes Augenmerk wird hier auf den Einfluss der Pufferschichten, insbesondere des Eisens gelegt. In **Kapitel 7** wird die vielversprechende Schwesterverbindung $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ in den Fokus gerückt. Die Josephsonkontakte dieses Pniktids werden bezüglich der für die Anwendung wichtigen Parameter untersucht. Diese werden in Abhängigkeit von Temperatur, Magnetfeld und elektromagnetischer Bestrahlung

im Mikrowellenbereich vorgestellt und diskutiert. Kontakte aus der Verbindung mit der höchsten kritischen Temperatur, $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$, werden in **Kapitel 8** elektronisch charakterisiert. Insbesondere werden die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von der Größe des Korngrenzenwinkels untersucht. Im abschließenden **Kapitel 9** werden die wichtigsten Fortschritte zusammengestellt, die durch diese Arbeit gemacht wurden, und in Ergebnisse aus der Fachliteratur eingeordnet. Außerdem wird ein Ausblick auf zukünftig mögliche Untersuchungsreihen gegeben, die auf den Erkenntnissen dieser Arbeit aufbauen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Supraleitung

Supraleiter unterscheiden sich durch eine Reihe von Eigenschaften und Effekten von nichtsupraleitenden Materialien. Namensgebend ist die Eigenschaft, dass Supraleiter ihren spezifischen Gleichstromwiderstand sprunghaft verlieren, sobald sie unter ihre kritische Temperatur abgekühlt werden. In diesem Zustand sind sie perfekte Leiter ohne Gleichstromverluste. Ob der Widerstand tatsächlich komplett verschwindet, wurde in diversen Experimenten zu verifizieren versucht. In der Arbeit von Quinn et al. wird ein Sprung des Widerstands um mindestens 14 Größenordnungen festgestellt [17].

Als Meissner-Ochsenfeld-Effekt wird das Verhalten von Supraleitern bezeichnet, durch das sie jegliche Magnetfelder aus ihrem Inneren verdrängen. Kühlt man einen von Magnetfeldlinien durchdrungenen supraleitenden Körper unter seine Sprungtemperatur ab, so verschieben sich die Feldlinien um den Körper herum und können nicht in ihn eindringen, solange er sich im supraleitenden Zustand befindet. Diese Eigenschaft eines perfekten Diamagneten trifft für die meisten elementaren Supraleiter zu, die man als Supraleiter 1. Art klassifiziert. Über einem kritischen Magnetfeld B_c bricht die Supraleitung zusammen und das Magnetfeld kann den Körper penetrieren.

In die Supraleiter 2. Art hingegen können zwischen diesen beiden Extremen sogenannte Flussschläuche eindringen, wobei die Schläuche aus einer oder mehreren Einheiten des magnetischen Flussquants $h/2e$ zusammengesetzt sind. Der Fluss ordnet sich in einem periodischen Muster, dem Abrikosov-Gitter. Man definiert bei dieser Klasse zwei kritische Magnetfelder: Unterhalb beider verhalten sich Typ-2-Supraleiter perfekt diamagnetisch. Zwischen B_{c1} und B_{c2} befinden sie sich in

der Shubnikov-Phase, die durch die Bildung der Flussschläuche charakterisiert ist. Oberhalb von B_{c2} können Magnetfeldlinien den Körper ungehindert penetrieren, da dieser den Zustand der Supraleitung verlassen hat, analog zur Überschreitung von B_c bei Typ-1-Supraleitern. Aus der Quantisierung $h/2e$ des magnetischen Flusses folgt, dass dieser Zustand nicht klassisch, sondern nur quantenmechanisch korrekt beschrieben werden kann. Einen einfachen Ansatz benutzten die Brüder London zur Erklärung von elektromagnetischen Feldern außerhalb und innerhalb des Supraleiters. Die London-Gleichung für das Magnetfeld im Inneren eines Supraleiters lautet

$$B = -\mu_0 \lambda_L \operatorname{rot} j, \quad (2.1)$$

wobei μ_0 die Permeabilität, λ_L die Londonsche Eindringtiefe und j die Supraström-dichte ist [18]. Ein äußeres Magnetfeld verursacht also in einem Bereich nahe der Oberfläche des Supraleiters einen Stromfluss, der so gerichtet ist, dass er das Magnetfeld nicht in das Innere des Körpers eindringen lässt. Allerdings penetriert das Feld die Oberfläche, wobei seine Amplitude über die charakteristische London-Länge λ_L auf den $1/e$ -ten Teil abnimmt. Die genauen Zusammenhänge in Typ-2-Supraleitern werden in der Ginzburg-Landau-Theorie beschrieben [19]. Aus dieser Theorie folgt ein weiterer grundlegender Parameter für supraleitende Materialien, die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge ξ . Sie beschreibt, in welcher Weise die Supraleitung räumlich verschwindet, wenn man sich aus dem supraleitenden Bereich des Körpers entfernt. Insbesondere ist diese Länge ein Maß für die laterale Ausdehnung der in der Shubnikov-Phase beschriebenen Flussschläuche, die einen nichtsupraleitenden Bereich innerhalb des Materials darstellen. Aus beiden charakteristischen Längen kann der Parameter $\kappa = \lambda_L/\xi$ abgeleitet werden. Ist $0 < \kappa < 1/\sqrt{2}$ liegt ein klassischer Typ-1-Supraleiter vor, größere Werte von κ beschreiben Typ-2-Supraleiter.

Neben der kritischen Temperatur und dem kritischen Magnetfeld kann auch ein zu hoher Stromfluss zur Unterdrückung der Supraleitung führen. Aus der Ginzburg-Landau-Theorie ergibt sich die Temperaturabhängigkeit dieses sogenannten kritischen Stroms I_c eines Supraleiters durch

$$I_c(T) = I_c(0) \cdot (1 - t^2)^{3/2} \cdot (1 + t)^{1/2} \quad \text{mit } t = \frac{T}{T_c}. \quad (2.2)$$

Da sich die in dieser Arbeit behandelten Korngrenzenkontakte durch *lokale* Störungen im Supraleiter auszeichnen, sind phänomenologische Theorien nicht mehr ausreichend. Die mikroskopischen Zusammenhänge versucht die Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie zu erklären [20]. Die verlustfreie Stromleitung wird danach von Cooperpaaren realisiert. Diese Paare bestehen aus zwei Elektronen beziehungsweise

Löchern, die nicht im klassischen Sinne gebunden sein müssen, sondern auch indirekt miteinander gekoppelt sein können. Gitterschwingungen können dabei der Moderator sein, indem eine vom ersten Elektron ausgelöste Gitterbewegung das zweite Elektron beeinflusst. Dabei bewegt sich die ursächliche Gitterauslenkung innerhalb des Supraleiters und kann als Teilchen behandelt werden, das Phonon genannt wird. Elektronen oberhalb der kritischen Temperatur verhalten sich wie klassische Fermionen. Bei tieferen Temperaturen unterliegen die bosonischen Cooperpaare nun nicht mehr dem Pauliprinzip und kondensieren bei der Fermienergie E_F . Diese Paare werden aufgebrochen, wenn die Bedingungen zur Bildung von Cooperpaaren nicht mehr gegeben sind. Genauer gesagt passiert dies, wenn das supraleitende Material über seine kritische Temperatur erwärmt, einem Magnetfeld oberhalb seines kritischen Magnetfelds ausgesetzt wird oder es seine kritische Stromdichte überschreitet.

Diejenigen Ladungsträger, die sich nicht zu Cooperpaaren vereinigen, obwohl das Material supraleitend ist, bezeichnet man als Quasiteilchen. Um die Fermienergie herum gibt es einen Bereich von $\pm\Delta$, in dem alle Elektronen oder Löcher Cooperpaare bilden. Da dort keine Quasiteilchen existieren können, nennt man diesen Bereich die supraleitende Energielücke. An ihren Rändern $E_F + \Delta$ und $E_F - \Delta$ kommt es lokal zu einer erhöhten Zustandsdichte dieser Fermionen.

2.2 Eisenbasierte Supraleiter

2.2.1 Struktur der Einheitszelle

Die eisenbasierten Supraleiter sind durch eine Verbindung von Eisen und einem Pniktogen (Pn), einem Element aus der 5. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, gekennzeichnet. Aus der Bezeichnung ebendieser Elemente leitet sich die gebräuchliche Kurzform *Pniktide* für die gesamte Klasse dieser Typ-2-Supraleiter ab. Es gibt weitere durch Eisen und ein Chalkogen (Ch , 6. Hauptgruppe) gebildete Supraleiter, die ebenfalls zu dieser Klasse gehören und mit der Kurzform *Chalkogenide* bezeichnet werden. Nach der Entdeckung von $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ im Jahre 2008 [1] wurden viele weitere Pniktidsupraleiter gefunden, die sich mehrheitlich in vier Klassen einteilen lassen. Diese Klassen werden mit den von ihren stöchiometrischen Zusammensetzungen abgeleiteten Kürzeln 11, 111, 122 und 1111 bezeichnet. Bei allen Klassen bilden Pniktogen und Eisen Ebenen, die durch unterschiedlich komplexe Schichten separiert werden. Die 11-Klasse ist hierbei noch ein Sonderfall, da sie ausschließlich aus $\text{Fe}Pn$ - beziehungsweise $\text{Fe}Ch$ -Ebenen besteht.

Die Eisenatome bilden eine quadratische Grundfläche, über und unter deren Mittelpunkt alternierend ein Pn -Atom eingebaut wird, beispielsweise Arsen in den 1111-Supraleitern $LnFeAs(O,F)$ (Ln = Lanthanoide). Die vier ein Eisenatom umgebenden Arsenatome bilden so $FeAs_4$ -Tetraeder. Aus je zwei Atomen Ln , Fe, As und O wird so in der undotierten, nichtsupraleitenden Mutterverbindung $LnFeAsO$ eine Zelle der $P4/nmm$ -Kristallklasse gebildet [21]. Die Struktur der Pniktidklassen 111 und 122 ist ebenfalls durch $FeAs_4$ -Tetraeder innerhalb der Eisenpniktogenebene gekennzeichnet. Die in dieser Arbeit näher in den Fokus genommenen 122-Vertreter gehören der $I4/mmm$ -Kristallklasse an [22]; sie sind also innenzentriert tetragonal.

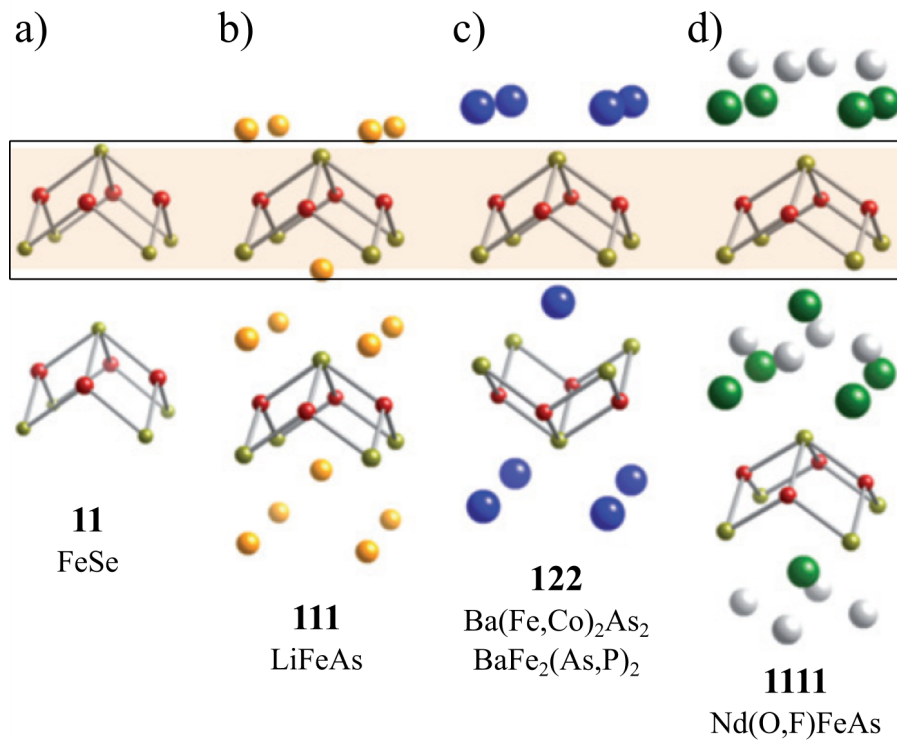


Abb. 2.1: Tetragonale Kristallstruktur der vier Unterklassen der eisenbasierten Supraleiter. Die supraleitende Eisenpniktidschicht ist eingerahmt. Abbildung übernommen aus [23].

2.2.2 Elektrische Eigenschaften

Phasendiagramm und Spindichtewelle

Sowohl die nichtsupraleitenden Mutterverbindungen der 1111- als auch der 122-Klasse zeigen Anomalien in Widerstand und Suszeptibilität [24, 25, 26], die bei zunehmender Dotierung durch passende Elemente abnehmen und schließlich verschwinden. Diese Anomalien können einer Instabilität der Spindichtewelle zugeschrieben werden. Die Spindichtewelle beschreibt den Zustand eines Materials, in dem Elektronenspins wellenförmig ausgerichtet sind. Im Spezialfall des abwechselnd

aufwärts und abwärts gerichteten Spins liegt eine antiferromagnetische Grundordnung vor. Das Auftreten von Supraleitung bei Dotierkonzentrationen nahe derjenigen, die die Spindichtewellen-Anomalie verschwinden lassen, deutet daraufhin, dass ihre Unterdrückung ursächlich mit der Supraleitung zusammenhängt. So könnte ein sich durch den Supraleiter bewogender Ladungsträger ein kurzzeitiges Umklappen der Elektronenspins seiner benachbarten Atome auslösen, welches wiederum einen anderen Ladungsträger anziehen würde und die beiden ein Cooperpaar bilden ließe. Die Widerstandsanomalien sind an der Grenze des im linken Teil der Abbildung 2.2 mit *AFM* bezeichneten Bereichs antiferromagnetischer Ordnung zur paramagnetischen Phase *PM* zu erkennen.

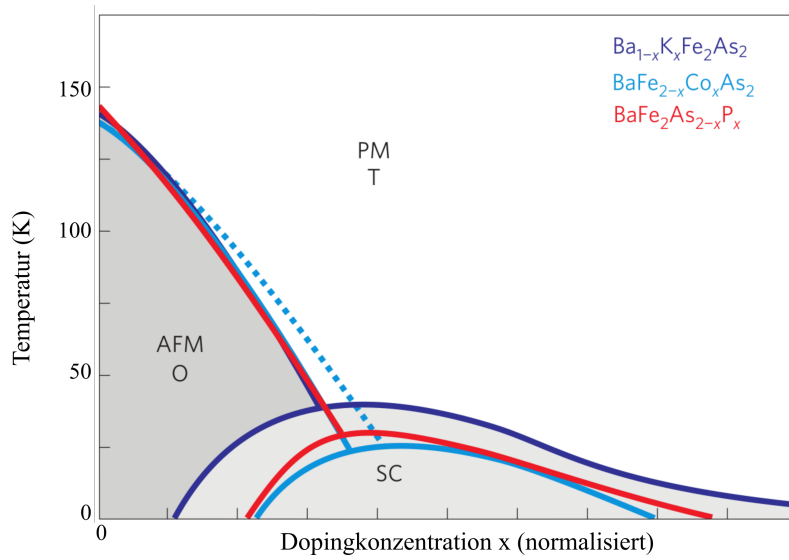


Abb. 2.2: Phasendiagramm dreier Vertreter der 122-Pniktide. Abbildung übernommen aus [23].

Symmetrie des Ordnungsparameters

Die in Abschnitt 2.1 eingeführten Cooperpaare sind Bosonen, die einen gemeinsamen Energiezustand besetzen. Dadurch kann der Supraleiter als quantenmechanisches System betrachtet werden, das durch eine einzige Wellenfunktion charakterisiert ist:

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|e^{i\varphi}. \quad (2.3)$$

Das Betragsquadrat $|\Psi(\vec{r})|^2$ der Wellenfunktion entspricht der Cooperpaardichte n_s . Aus atomphysikalischen Überlegungen konnte Mazin [27] zeigen, dass die Wellenfunktion bei den Eisenpniktiden drei mögliche Symmetrien annehmen kann. In Abbildung 2.3 sind sie der isotropen s-Wellen-Symmetrie gegenübergestellt, die bei konventionellen Supraleitern, wie zum Beispiel Blei oder Aluminium, vorherrscht. Die erste Möglichkeit ist eine d-Wellen-Symmetrie, wie sie bei den Kupratsupraleitern vorliegt. Bei dieser in Abbildung 2.3 b) gezeigten Symmetrie führt eine

Drehung um $\pi/2$, anders als bei der isotropen s-Welle, zu einem Vorzeichenwechsel. Im Gegensatz dazu bildet die in Abbildung 2.3 c) dargestellte s_{++} -Symmetrie keine Vorzeichenwechsel aus. Sie tritt bei Mehrbandsupraleitern auf, wie zum Beispiel bei MgB_2 , was zur Ausbildung mehrerer Energielücken führt. Sie unterscheiden sich von der letzten Möglichkeit, die in Abbildung 2.3 d) dargestellt ist durch das Vorzeichen der Energielücken. Ist das Vorzeichen der Energielücken unterschiedlich, treten Nullstellen auf, die man als Knoten (engl. node) bezeichnet.

Die hier genannten Unterschiede ermöglichen es, phasensensitive Kontakte zu entwerfen, die materialspezifisch zwischen den Symmetrien unterscheiden können. Bisher sind solche direkten Messungen für keine der Symmetrien geglückt. In Abschnitt 2.4.7 wird näher auf die Realisierbarkeit dieser Kontakte eingegangen.

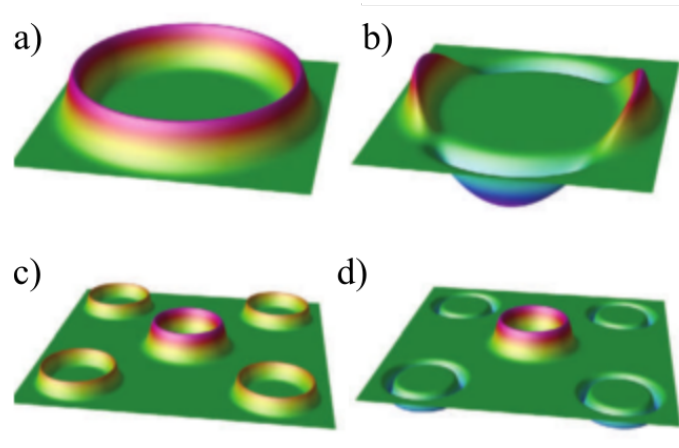


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des Ordnungsparameters in vier Symmetrien: (a) konventionelle s-Welle, (b) d-Welle, (c) s_{++} -Welle ohne Vorzeichenwechsel, (d) s_{\pm} -Welle mit Vorzeichenwechsel. Die Höhe der sich aus der grünen Fläche erhebenden Strukturen steht für die Größe des Ordnungsparameters. Darstellung übernommen aus [27].

2.2.3 Ausgewählte Materialien

Im Folgenden werden die für diese Arbeit wichtigsten Vertreter der eisenbasierten Supraleiter kurz vorgestellt. Dabei werden Untersuchungen unter hohem Druck, die teilweise zu höheren kritischen Temperaturen führen [28, 29], nicht berücksichtigt.

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ und $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$

Die nichtsupraleitende Mutterverbindung BaFe_2As_2 kann durch verschiedene Dotierungen supraleitend werden. Es wurde gezeigt, dass die Spindichtewellen-Anomalie durch Lochdotierung unterdrückt werden kann, indem Bariumatome durch Kalium substituiert werden [26]. Dadurch konnten Sprungtemperaturen von bis zu 39 K

erreicht werden [30]. Aber auch durch Elektronendotierung lässt sich Supraleitung induzieren, indem Kobaltatome in die Eisengitterplätze eingebaut werden [31]. Verschiedene Forschergruppen konnten laserdeponierte dünne Schichten mit einer kritischen Temperatur von 20 K realisieren [32, 33]. Für die Pniktide typisch sind zwei Energielücken in Co-dotiertem Ba-122 Einkristallen messbar: sie liegen bei $1,64 \pm 0,2 \text{ meV}$ und $6,2 \pm 0,2 \text{ meV}$ [34]. Im Phasendiagramm in Abbildung 2.2 sind sowohl die Kalium-, als auch die Kobaltdotierung repräsentiert.

Nicht nur die elektronische Veränderung der Mutterverbindung durch Dotanden kann dazu führen, Supraleitung zu induzieren. Ersetzt man Arsen durch den sich ebenfalls in der Stickstoffgruppe befindenden Phosphor, ändert man die Anzahl der Außenelektronen nicht. Cao et al. [35] berichten jedoch, dass $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ bei Dotierungen von $x=0,12$ bis $0,65$ supraleitende Eigenschaften mit einem T_c von bis zu 30 K zeigt, wie in Abbildung 2.2 rot dargestellt ist. Zurückgeführt wird dies auf Verspannungen im Material, die durch den Einbau von Phosphor auf den Arsengitterplätzen zur Variation des Fe-As-Fe-Bindungswinkels beitragen [36]. Das optimale Doping ist abhängig von den verwendeten Substratmaterialien, da diese durch unterschiedlich hohe Gitterfehlانpassung ebenfalls mechanische Spannungen induzieren, mit denen strukturelle Änderungen der Einheitszelle einhergehen. Auf MgO-Substraten liegt das Dopingoptimum beispielsweise bei $x=0,17$ und auf LaAlO_3 -Substraten liegt es bei $x=0,39$ [37].

$\text{NdFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$

Eine besondere Stellung innerhalb der Pniktidsupraleiter nimmt die 1111-Klasse ein: Im Jahre 2008 gelang die Entdeckung des ersten supraleitenden Eisenpniktids in Form der elektronendotierten Verbindung $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ [1]. Weiterhin zeigt mit $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$ ein Vertreter dieser Untergruppe die höchsten Sprungtemperaturen konventioneller Schichten beziehungsweise Kristalle. Werte von bis zu 56 K konnten erreicht werden, was die Verbindung zu einem vielversprechenden Kandidat für Hochfeld-Anwendungen macht [38, 39]. Diese Eigenschaften machen die Pniktide der 1111-Klasse zu einem sehr interessanten Forschungsgegenstand. Supraleitung wird in den meisten Verbindungen, zu denen auch das in dieser Arbeit untersuchte $\text{NdFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ gehört, durch den Einbau von Fluor in die Einheitszelle induziert, siehe Abbildung 2.4. Dieser Einbau gestaltet sich durch die flüchtige Natur des Sauerstoffs schwierig. Der komplexe Herstellungsprozess der Neodymverbindung wird in Abschnitt 3.2 detailliert beschrieben. Außerdem konnten Sauerstoffverarmung in der LaO-Schicht [40, 41] und Lochdotierung [42] in einzelnen Systemen dazu verwendet werden, die Mutterverbindung supraleitend werden zu lassen.

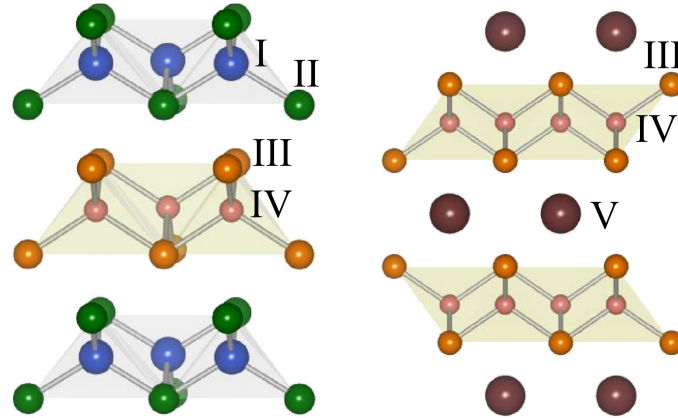


Abb. 2.4: Links: Kristallstruktur der 1111-Pniktidklasse. Im Falle von $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ wird die Position I von Neodym eingenommen. Die übrigen Positionen werden durch Sauerstoff beziehungsweise Fluor (II), Arsen (III) und Eisen (IV) besetzt. Bei der arsenfreien Verbindung LaPd_xSb_2 sind die Positionen wie folgt belegt: Lanthan (I), Antimon (II und III) und Palladium (IV). Rechts: Kristallstruktur der 122-Pniktidklasse. Die Eisenarsen-Ebenen (III,IV) sind hier durch Barium (V) separiert. Abbildung übernommen aus [43].

As-freie Pniktide

Es wurde gezeigt, dass die FeAs-Ebene ein integraler Bestandteil der Pniktidsupraleiter ist. Für eine Reihe ziviler Anwendungen wäre es aufgrund der hohen Toxizität von Arsen vorteilhaft, auf diesen Bestandteil verzichten zu können. In der 11-Klasse gibt es die prominenten Vertreter FeSe bzw. $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$, bei denen allerdings auf das ebenfalls sehr giftige Selen zurückgegriffen werden muss. Deutlich weniger gesundheitsschädigende Pniktogen-Verbindungen wurden durch den Einbau von Silizium [44], Wismut [45, 46, 47], Antimon [48] und Germanium [49] realisiert. Die kritische Temperatur derjenigen Pniktide ohne Arsen und Selen konnte experimentell bisher allerdings nicht über 4,2 K angehoben werden. Theoretische Untersuchungen von Zhang et al. [50], die für LaOFeSb eine Sprungtemperatur von 60 K vorhergesagt haben, konnten bisher nicht umgesetzt werden.

Der in dieser Arbeit verwendete arsenfreie Supraleiter LaPd_xSb_2 zeichnet sich durch eine ungewöhnliche Struktur unter den Pniktiden aus: Antimon nimmt in dieser Verbindung zwei verschiedene Gitterplätze mit unterschiedlichen Valenzen ein, wie von Retzlaff et al. [48] gezeigt werden konnte. Der stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechend gehört die Verbindung also der 112-Gruppe der Pniktide an, die strukturell der 1111-Klasse entspricht, siehe Abbildung 2.4. Antimon belegt in der der FeAs-Schicht der 1111-Klasse entsprechenden Ebene die Position neben dem Palladium mit einer Wertigkeit von -1 (Position III in Abbildung 2.4), während es in der Separatorschicht analog zu REO mit $RE = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ mit einer Wertigkeit von -3 eingebaut wird (Position II).

2.3 Korngrenzenkontakte

2.3.1 Allgemeines

Die Herstellung von supraleitenden Materialien führt häufig zu Schichten oder ausgedehnten Körpern, deren Struktur von der perfekten Kristallinität abweicht. So können beispielsweise beim Schichtwachstum mehrere Keime unterschiedlicher Kristallorientierung parallel entstehen. Werden diese Keime zu größeren Körnern, berühren sie sich schließlich untereinander. Beim weiteren Wachstum entsteht an ihrer Grenzfläche auf atomarer Ebene eine sogenannte Korngrenze. Diese bildet innerhalb des Kristalls einen zweidimensionalen Gitterfehler aus, der zum Beispiel als Pinningzentrum oder als natürlicher *weak link* wirken kann. Dieser weak link kann einen Josephsonkontakt erzeugen, der Gegenstand des Abschnitts 2.4 ist. Auch aus der Kristallzucht können Polykristalle resultieren, deren einkristalline Bereiche durch solche Korngrenzen getrennt sind. Ihr Einfluss ist neben ihrem räumlichen Verlauf insbesondere durch den Winkel bestimmt, unter welchem beide Kristallorientierungen aufeinander treffen. Möchte man den Polykristall oder die polykristalline Schicht in ihrer Gesamtheit korrekt beschreiben, ist die Untersuchung von einzelnen Korngrenzen vonnöten. Dazu müsste man die oft nur wenige Mikrometer großen Körner aus dem Kristall oder der Schicht herauspräparieren. Diese natürlich entstandenen Korngrenzen eignen sich schlecht für systematische Untersuchungen und reproduzierbare Herstellung, da sie zu klein für viele Strukturierungstechniken sind und ihre Störungswinkel nicht einstellbar sind.

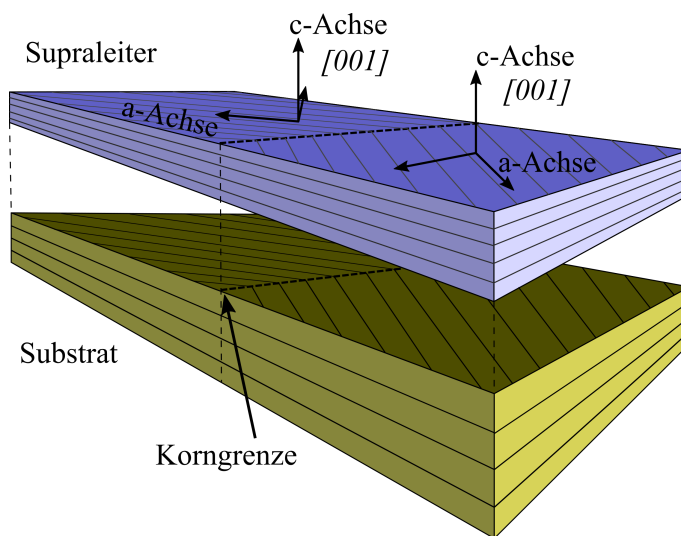


Abb. 2.5: Bikristallsubstrat mit Drehung um die $[001]$ -Achse. Darüber ist der Supraleiter epitaktisch aufgewachsen worden. Er behält so die gleiche Drehung und damit den gleichen Abweichungswinkel θ .

Deshalb wurden Techniken zur Präparation wohldefinierter Korngrenzen entwickelt. Bei den Kupratsupraleiter konnten so gezielt Korngrenzenkontakte untersucht und zur Anwendung gebracht werden. Neben der Step-Edge-Technik [51, 52, 53] und der Präparation von Korngrenzen mittels biepitaxialem Wachstum [54, 55] hat es insbesondere die Bikristall-Dünnschichttechnologie geschafft, Korngrenzen reproduzierbar herzustellen und nutzbar zu machen [56]. Hierbei wird ein industriell hergestellter Bikristall als Substrat verwendet. Dieser besteht aus zwei einkristallinen Teilsubstraten, die im gewünschten Winkel geschnitten, poliert und gesintert werden. Der Bikristall kann nun mit der gewünschten Supraleiterschicht überwachsen werden. Bei epitaktischem Wachstum wird die Kristallorientierung des Substratmaterials auf die Schicht weitergegeben und es bildet sich so über der Korngrenze des Substrats eine Korngrenze gleichen Winkels im Supraleiter. Die Reproduzierbarkeit und Qualität wird dabei entscheidend von der Präparation der Substratmaterialien beeinflusst.

Die Achse, um die die Gitterebenen der benachbarten Körner verdreht sind, ist für den Typ der Korngrenze bezeichnend. Stoßen zum Beispiel die Gitter der Kristalle an der Korngrenze parallel aufeinander, wobei sie eine Drehung um die Achse vorweisen, bei der sich Grenzfläche und Oberfläche schneiden, spricht man von [100]-gedrehten Korngrenzen. In dieser Arbeit werden jedoch die in Abbildung 2.5 gezeigten [001]-Korngrenzen untersucht, bei denen die Kristallebenen in einer Ebene liegen, sie aber um die Flächennormale zueinander verdreht sind. Ist der Abweichungswinkel auf beiden Seiten der Korngrenze betragsmäßig identisch spricht man von symmetrischen, anderenfalls von asymmetrischen Korngrenzen.

Die strukturellen Störungen an der Korngrenze verursachen unter anderem eine erhöhte Streuung von Quasiteilchen und hemmen die Bildung von Cooperpaaren bis hin zur Ausbildung von Barrierenstrukturen. Dadurch wird die Amplitude des Ordnungsparameters und der kritischen Stromdichte lokal verringert. So verändern sich die für die Supraleitung und ihre Anwendungen so entscheidenden elektrischen Eigenschaften und beeinflussen den gesamten Aufbau.

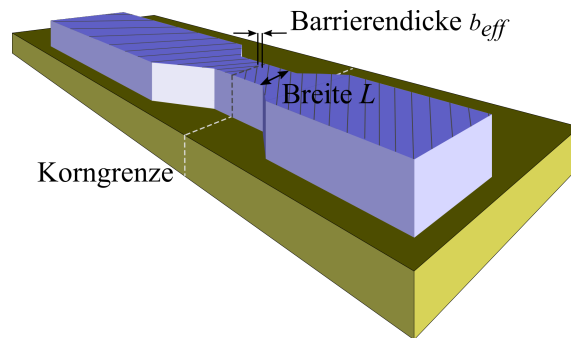


Abb. 2.6: Schematische Darstellung eines Korngrenzenkontakts.

Die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften wird über eine fotolithografische Struktur der Supraleiterschicht ermöglicht. Der Supraleiter wird über der Korngrenze zu einer sogenannten Mikrobrücke verjüngt, wie in Abbildung 2.6 dargestellt. So können exakte geometrische Angaben über die Korngrenzenkontaktfläche gemacht werden. In Abbildung 2.7 sind zwei reale Mikrobrücken in der Draufsicht gezeigt. Der Verlauf der hier horizontal ausgerichteten Korngrenze ist durch die beiden roten Markierungen am rechten und linken Bildrand nachgezeichnet. Ober- und unterhalb der Korngrenze sind die Ausrichtungen der beiden unterschiedlichen Kristallstrukturen durch die langen gelben Linien verdeutlicht. Sie sind um den Korngrenzenwinkel, in dem Fall $22,5^\circ + 22,5^\circ = 45^\circ$ zueinander verdreht. Die Korngrenze verläuft durch die Mikrobrücken links der Bildmitte und durch die Markierungskreuze auf der rechten Seite. Diese Kreuze sind auf der zur Strukturierung verwendeten Fotolithografiemaske so angeordnet, dass mit ihrer Hilfe die nur wenige Mikrometer lange Brücke exakt über der Korngrenze ausgerichtet werden kann. Diese Brücken selbst wurden mit unterschiedlichen Breiten L zwischen $2\,\mu\text{m}$ und $20\,\mu\text{m}$ realisiert. Details zu den unterschiedlichen Messdesigns werden in Abschnitt 5.4 dargestellt.

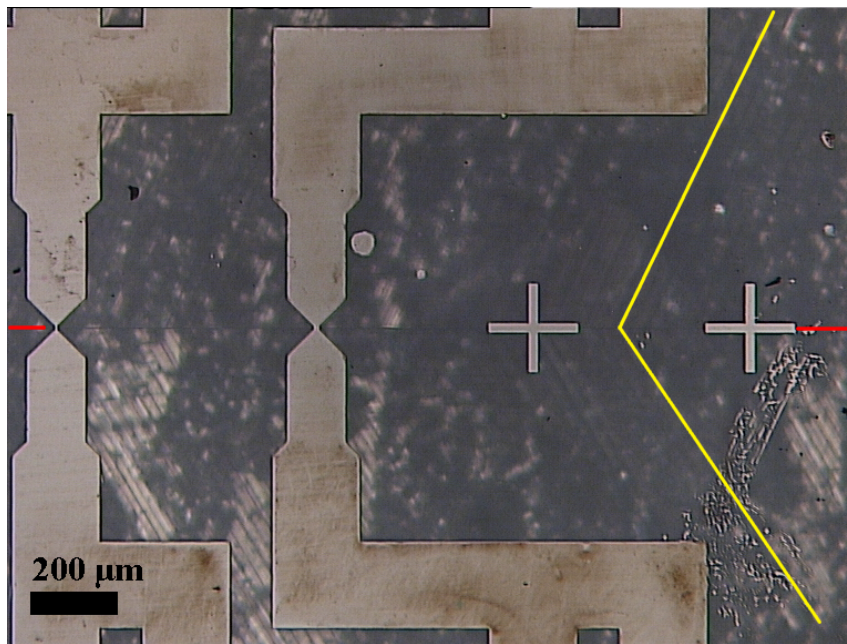


Abb. 2.7: Mikroskopbild zweier Mikrobrücken aus $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ mit den Breiten $2\,\mu\text{m}$ (links) und $10\,\mu\text{m}$ (Mitte). Abbildung entnommen aus Schmidt et al. [57].

2.3.2 Korngrenzenkontakte aus Kuprat-Supraleitern

Die Einführung künstlicher Korngrenzenkontakte in Kupratsupraleitern erlaubte die Herstellung von Josephsonkontakten. Die Eigenschaften der Korngrenze wirken sich dabei auf die elektrischen Eigenschaften des Kontakts aus. Seine Transparenz wird durch den Strom sowohl von Quasiteilchen als auch Cooperpaaren bestimmt und hängt stark vom Korngrenzenwinkel ab. Hochauflösende Untersuchungen mittels Transmissionselektromikroskop an künstlichen [001]-Korngrenzen in Kupratsupraleitern haben gezeigt, dass sich die mikrostrukturelle Kopplung der supraleitenden Reservoirs auf beiden Seiten der Korngrenze abhängig vom Winkel unterscheiden. Bei sehr kleinen Korngrenzenwinkeln ($< 5^\circ$) bilden sich einzelne Fehlstellen aus, um die Verdrehung der Gitterebenen auszugleichen [58]. Bei größeren Winkeln vereinigen sich diese zu Ketten von Fehlstellen, um bei hohen Korngrenzenwinkeln ($> 10^\circ..20^\circ$) in eine um die Korngrenze ausgedehnte Störungszone überzugehen [59, 60]. Hierbei wächst die Breite der Übergangszone linear mit dem Korngrenzenwinkel an [61], was zu einem exponentiellen Abfall der kritischen Stromdichte führt [62, 63]. Kommt es zu einer Mäandrierung der Korngrenze, erhöht sich die Querschnittsfläche des Kontakts, und es kann zu einer Abschwächung dieses exponentiellen Abfalls kommen [64, 65].

Da bei den oben genannten elektronenmikroskopischen Untersuchungen keine großen Defekte außer der Korngrenze selbst festgestellt wurden, konnte man schließen, dass das schwachkoppelnde Verhalten eine intrinsische Eigenschaft sauberer Grenzflächen mit Winkelfehlanpassung darstellt. Wie genau die Kopplung auf mikroskopischer Ebene funktioniert, lässt sich allerdings nicht durch optische Messmethoden klären, da der Zusammenhang aus Kristallstruktur, Realstruktur und elektrischen Eigenschaften nicht an ein und derselben Probe untersuchbar ist. Es wurden zahlreiche Modelle erstellt, die versuchen, die Zusammenhänge zu erklären: In einem Modell bilden sich aufgrund der ungleichmäßigen Verteilung von Sauerstoff und Ladungsträgern an der Korngrenze Filamente aus, durch die der Suprastrom transportiert wird [66, 67]. In einem anderen Modell bilden sich intrinsische Kurzschlüsse durch lokalisierte Zustände innerhalb der Übergangszone aus, die den Quasiteilchenstrom bestimmen und direktes Cooperpaartunneln zulassen [68, 69]. In weiteren Modellen wird der d-Wellen-Symmetrie des Kuprat-Ordnungsparameters die entscheidende Rolle bei der Reduktion der kritischen Stromdichte zugesprochen [70, 71, 72].

Die in dieser Arbeit realisierten Kontakte sollen zeigen, ob sich Pniktidkorngrenzen analog zu den Kupraten funktionieren oder worin die Unterschiede begründet liegen.

Anwendungen von Kupratsupraleiter-Korngrenzenkontakten

Durch ihre hohe kritische Temperatur und Stromdichte konnten mit Kupratsupraleitern, nach ihrer systematischen Untersuchung, eine Vielzahl von Anwendungen realisiert werden. Stromkabel auf Kupratbasis sind technologisch weit optimiert, sodass sie zum Beispiel in Mittelspannungsleitungen [73], Magnetspulen und Generatoren Einsatz finden [74]. Die Optimierung ist insbesondere nötig, um Kornunterschiede und damit verbundene Einbußen in der Stromtragfähigkeit so gering wie möglich zu halten [75]. Ein Ansatz dazu ist, die in eine Metallmatrix gepressten und in die Länge gezogenen Körner der Hochtemperatursupraleiter so zu texturieren, dass sie annähernd die gleiche kristalline Ausrichtung haben [76]. Eine andere Möglichkeit ist die Dünnschichtabscheidung auf flexiblen Substratmaterialien, wobei die Texturierung in diesem Falle zum Beispiel durch Ionenbeschuss während der Abscheidung verbessert werden kann [77]. Beide Varianten stellen allerdings eine Erhöhung des Abscheidungsaufwands und der damit verbundenen Kosten dar.

Neben den genannten Anwendungen, bei denen der Einfluss der Korngrenzen möglichst gering gehalten wird, gibt es auch solche, bei denen die Korngrenze einen integralen Bestandteil darstellt. So bilden Korngrenzenkontakte mit Anpassungswinkeln im Störungszonenregime Josephsonkontakte aus, die eine Reihe von Anwendungen ermöglichen. Zwei zu einem supraleitenden Quanteninterferenzdetektor gekoppelte Josephsonkontakte können berührungslos kleinste Magnetfelder und ihre Gradienten messen [78]. Kuprat-Korngrenzenkontakte können darüber hinaus als Detektoren für Hochfrequenzstrahlung benutzt werden [79] und finden Anwendung in der Schaltungselektronik [80].

2.3.3 Der Korngrenzenwinkel

Bei Korngrenzenkontakten, die sich in ihrer Symmetrie und Zusammensetzung gleichen, folgt die kritische Stromdichte in Kupraten einem exponentiellen Abfall bei größer werdenden Korngrenzenwinkeln [62], wenn sie einen Sättigungswinkel von 2° bis circa 4° überschritten hat [63, 75]. Diese Abnahme kann man mit einer empirischen Formel beschreiben, die einen charakteristischen Winkel θ_0 beinhaltet, der ein Maß für den exponentiellen Rückgang darstellt.

$$j_c(\theta_{KG}) = j_{c0} e^{-\theta_{KG}/\theta_0}. \quad (2.4)$$

Das gleiche Verhalten wird auch bei asymmetrischen Korngrenzen beobachtet [81], die aber im Vergleich zu symmetrischen Kontakten gleichen Winkels leicht

niedrigere Stromdichten ausbilden. Für beide Arten der Korngrenzen kann keine allgemeingültige Ursache angegeben werden, da viele verschiedene, konkurrierende Modelle [66, 69, 72] existieren. Es sind allerdings Methoden entwickelt worden, die der Ausbildung großer Korngrenzenwinkel entgegenwirken. Da diese allerdings technologisch anspruchsvoll sind, ist die Wirtschaftlichkeit nicht automatisch gegeben. In Abbildung 2.8 ist die generelle Abhängigkeit der kritischen Stromdichte logarithmisch über dem Korngrenzenwinkel symmetrischer Bikristallkontakte aus $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ aufgetragen. Die Abnahme der kritischen Stromdichte dieses Kuprat-supraleiters entspricht einem charakteristischen Winkel θ_0 von $4,3^\circ$.

Analog dazu ist dieselbe Abhängigkeit bei $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ als Vertreter der Pniktid-supraleiter in verschiedenen Arbeiten ausgewertet worden [82, 83]. Nach einem im Vergleich zum $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ geringeren Wert bei Kontakten ohne Korngrenze beginnt der exponentielle Abfall erst bei Winkeln um 9° . Des Weiteren ist der Abfall mit einem θ_0 von $8,5^\circ$ flacher, sodass die kritische Stromdichte des Pniktids im höherwinkeligen Bereich $\geq 20^\circ$ die des Kuprats übersteigt. Diese Eigenschaft der eisenbasierten Supraleiter kann in Anwendungen vorteilhaft sein, bei denen man hohe Korngrenzenwinkel nicht kosteneffizient vermeiden kann.

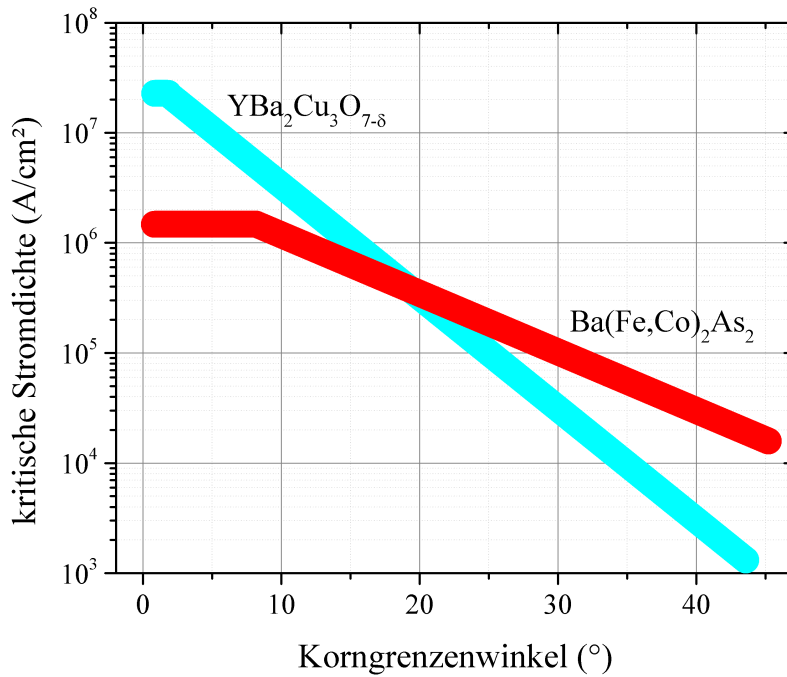


Abb. 2.8: Abhängigkeit der kritischen Stromstärke von Korngrenzenkontakten über ihrem Korngrenzenwinkel bei 4,2 K. Gezeigt sind die generellen Verläufe vom Pniktid $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ und dem Kuprat-supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ gemäß [82] beziehungsweise [56].

2.4 Josephsonkontakte

2.4.1 Die Josephsongleichungen

Als Josephsonkontakt wird eine Anordnung von durch eine schwache Kopplung verbundenen Supraleitern bezeichnet, zwischen denen Cooperpaare ausgetauscht werden können. Die quantenmechanische Wellenfunktion des einen Supraleiters ragt in die Kopplungszone, beispielsweise eine isolierende Barriere, hinein. Klingt sie bis zum zweiten Supraleiter nicht komplett ab, können Cooperpaare durch die Barriere tunneln. Sind die beiden beteiligten Supraleiter, beziehungsweise supraleitenden Bereiche identisch, so tunnelt dieselbe Anzahl an Cooperpaaren in beiden Richtungen durch die Barriere. Eine angelegte Spannung kann dieses Gleichgewicht kippen, sodass ein supraleitender Nettostrom, der sogenannte Josephsonstrom fließen kann. In der ersten Josephsongleichung wird zusammengefasst, dass dieser Strom von der Phasendifferenz der Wellenfunktionen φ der beiden Supraleiter abhängt. Diese ist im Fall einer dünnen Isolatorbarriere sinusförmig.

$$I_J = I_c \sin \varphi \quad (2.5)$$

Hierbei bezeichnet I_c den kritischen Strom des Kontakts. Der Phasenunterschied moduliert zeitlich mit der Spannung, was in der zweiten Josephsongleichung ausgedrückt wird:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{2\pi}{\Phi_0} U, \quad (2.6)$$

wobei $\Phi_0 = h/2e$ das magnetische Flussquant bezeichnet. Aus der zweiten Josephsongleichung wird schnell klar, dass sich der Phasenunterschied am Kontakt zeitlich ändern kann. Setzt man diesen in die erste Josephsongleichung ein, erkennt man, dass der Josephsonstrom unter diesen Umständen oszillieren wird. Die Frequenz ist dabei einzig von der angelegten Spannung U abhängig. Es gilt:

$$\begin{aligned} \nu_0 &= \omega_0/2\pi = \frac{U}{\Phi_0} \\ \text{mit } \frac{1}{\Phi_0} &= 483,6 \text{ MHz}/\mu\text{V}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Präziser gesagt kann nicht nur der quantenmechanische Tunneleffekt die Kopplung der Cooperpaare durch die Barriere ermöglichen. Auch andere Effekte, die dafür sorgen, dass die Phase der beiden supraleitenden Bereiche getrennt ist, und die gleichzeitig einen Cooperpaaraustausch ermöglichen, sind theoretisch beschreibbar und experimentell nachgewiesen. Bei der Andreevreflexion als Kopplungsmechanismus werden Quasipartikel an beiden Seiten einer normalleitende Barriere be-

ziehungsweise eines normalleitenden Teils der Barriere gestreut. Dadurch können Cooperpaare auf der einen Seite aufgebrochen und auf der anderen Seite der Barriere wieder gebildet werden, was zu einem supraleitenden Nettostrom führt. Auch ein direkter Suprastrom durch eine sehr enge Einschnürung in der supraleitenden Schicht kann dazu führen, dass die Phasen auf beiden Seiten der Einschnürung unterschiedlich sind, und sich zwischen ihnen Josephsoneffekte beobachten lassen. Der Einfluss von lokalisierten Zuständen in der Barriere, die einen Strompfad bilden können [84, 85, 86], ist allerdings nur in makroskopischen Barrierenschichten von Bedeutung.

2.4.2 Das resistiv und kapazitiv überbrückte Kontaktmodell

Mit dem *resistiv und kapazitiv überbrückten Kontaktmodell* (kurz RCSJ) soll hier eine parametrisierte Beschreibung eines realen Josephsonkontakts aus zwei Supraleitern und einer isolierenden Barriere gezeigt werden. Die in Abbildung 2.10 auf der linken Seite gezeigte Kennlinie springt beim Erreichen des kritischen Barrierenstroms I_c in einen resistiven Ast mit dem reziproken Normalleitungswiderstand $1/R_N$ als Anstieg, der dem Verlauf des Quasipartikelstroms entspricht. Dieser würde zum Beispiel auftreten, wenn man den Kontakt bei Temperaturen oberhalb der Sprungtemperaturen der beiden Supraleiter betriebe. Wie Abbildung 2.9 zeigt, wird dieser widerstandsbehaftete Ast oberhalb I_c beziehungsweise T_c im RCSJ-Modell mithilfe eines parallel zum eigentlichen Josephsonkontakt geschalteten Widerstands R_N dargestellt.

Zwischen den beiden supraleitenden Bereichen kann des Weiteren eine Kapazität C mit der Barrierenschicht als Separator entstehen. Der Einfluss einer solchen Störung wird im RCSJ-Modell durch einen parallel geschalteten Kondensator veranschaulicht. Der Gesamtstrom über den Kontakt i_b setzt sich also aus dem Josephsonanteil und den Beiträgen durch Parallelwiderstand und Kapazität zusammen. In normierter Form ergibt sich

$$i_b = \frac{I}{I_c} = \beta_c \frac{d^2\varphi}{d\tau^2} + \frac{d\varphi}{d\tau} + \sin\varphi. \quad (2.8)$$

β_c ist hier der Stewart-McCumber-Parameter mit

$$\beta_c = 2e/\hbar \cdot I_c R_N^2 C = \omega_o R_N C, \quad (2.9)$$

und τ ist die normierte Zeit $\tau = \omega_o \cdot t$. Die charakteristische Frequenz des Josephsonkontakts aus Gleichung (2.7) ergibt sich dadurch als

$$\omega_o = 2e/\hbar \cdot I_c R_N. \quad (2.10)$$

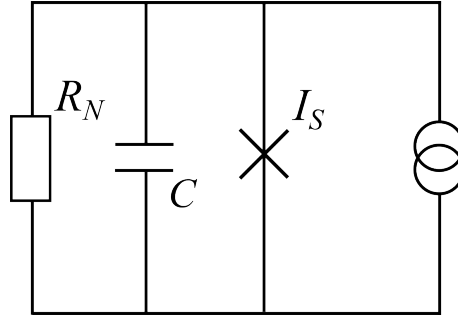


Abb. 2.9: Modell eines realen Josephsonkontakts mit dem Suprastrom I_S , zu dem ein Widerstand R_N und ein Kondensator mit der Kapazität C parallel geschaltet ist.

Für Anwendungen, die auf den Josephsoneffekten basieren, stellt die charakteristische Spannung $I_c R_N$ eine wichtige Kenngröße dar. Die meisten Anwendungen profitieren dabei von einem möglichst großen Wert dieser Größe. Im Falle vernachlässigbar kleiner Kapazität C ist der McCumber-Parameter β_c gemäß Formel (2.9) gleich 0. In diesem Fall ergibt sich die in Abbildung 2.10 links dargestellte Strom-Spannungs-Kennlinie. Für größere Werte der Kapazität bildet diese Kennlinie eine mit steigendem β_c größer werdende Hysterese aus. Das bedeutet, dass zunächst kein Spannungsabfall bei zunehmendem Strom bis zum Wert I_c zu beobachten ist. Dort springt die Kurve dann in den Verlauf der ohmschen Gerade, während sie im Rücklauf erst bei kleineren Strömen wieder zurückspringt. Die zu $\beta_c = 1,0$ und 50 gehörenden Kennlinien in Abbildung 2.10 zeigen dieses hysteretische Verhalten anschaulich.

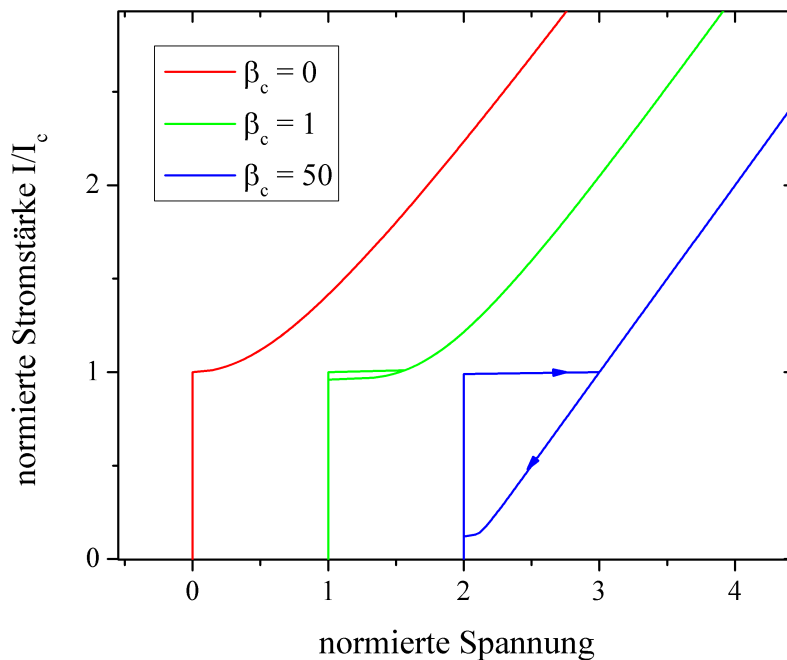


Abb. 2.10: Strom-Spannungs-Kennlinien gemäß dem resistiv und kapazitiv überbrückten Kontaktmodell bei unterschiedlichen Werten für die Kapazität C und damit dem McCumber-Parameter β_c .

Statt einer Barriere kann die schwache Josephsonkopplung wie oben beschrieben auch durch die Störungszone an einer Korngrenze gebildet werden. Dann müssen

allerdings Abstriche bei der Annahme einer isolierenden Barriere gemacht werden, was zu einer Veränderung der Strom-Phasenbeziehung in der Josephsongleichung (2.5) führen kann.

2.4.3 Erweiterung des RCSJ-Modells

Der Exzessstrom

Einige Kennlinien weisen jedoch ein Verhalten auf, das sich nicht vollständig mit dem oben beschriebenen RCSJ-Modell beschreiben lässt. Als Exzessstrom bezeichnet man zum Beispiel den Strom, der vor dem Abknicken der Strom-Spannungs-Kennlinie in den resistiven Ast bei der Anpassung mit dem RCSJ-Modell nicht als kritischer Strom I_c wirksam wird. Anschaulich betrachtet ist der Strom dort zu verorten, wo die an hohe Biasströme angelegte und auf $U = 0$ verlängerte ohmsche Gerade die Ordinate schneidet. Mögliche Ursachen und Auswirkungen von Exzessströmen sind in Döring et al. diskutiert [87].

$$I = \sqrt{\frac{U^2}{R_N^2} + I_c^2} + I_{ex} \quad (2.11)$$

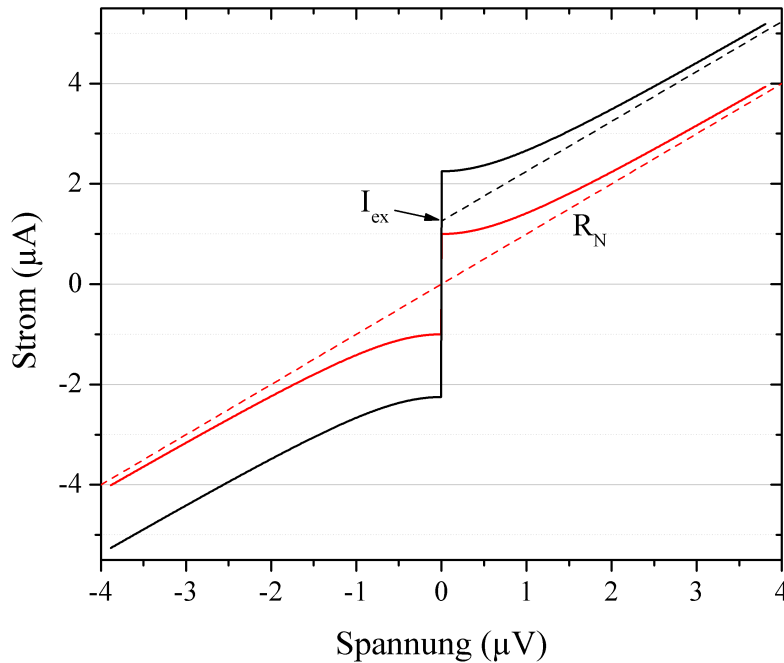


Abb. 2.11: Kennlinien mit Exzessstrom (schwarz) und ohne (rot). Die Parameter I_c und R_N beider Kennlinien sind identisch.

Inverser AC-Josephson-Effekt und Mikrowellenbestrahlung

Extern eingestrahlte elektromagnetische Wellen können mit einem Josephsonkontakt interagieren, wenn Intensität i_m und Frequenz ω_{mw} richtig gewählt werden. Das heißt insbesondere, dass die externe Frequenz in derselben Größenordnung liegen muss, wie die gemäß Formel (2.10) vom Josephsonkontakt erzeugte Strahlung ω_0 . Typischerweise kommt es bei Mikrowellenfrequenzen im Bereich von einigen hundert Megahertz bis zu einigen Gigahertz zu Wechselwirkungen mit dem Josephsonkontakt. Dies hat Einfluss auf die Form der Strom-Spannungs-Kennlinien, in denen sogenannte Shapirostufen bei Spannungen von

$$U_n = n \cdot \omega_{mw} \cdot \hbar/2e \quad (2.12)$$

auftreten können [88, 89]. Die zweifache Elementarladung $2e$ im Nenner kann als Bestätigung der Theorie der Ladungsträgerpaare (Cooperpaare) gesehen werden. Erweitert man Formel (2.8) um den Term der externen Strahlung

$$i_{mw} = i_m \cdot \sin \Omega \tau \quad (2.13)$$

mit $\Omega = \omega_{mw}/\omega_0$,

erhält man eine, im Normalfall nur numerisch lösbare, mathematische Beschreibung für die Auswirkung solcher Bestrahlung:

$$i_b = \beta_c \frac{d^2 \varphi}{d\tau^2} + \frac{d\varphi}{d\tau} + \sin \varphi + i_m \cdot \sin \Omega \tau. \quad (2.14)$$

Man sieht, dass die Spannungswerte der Stufen bei gleicher externer Frequenz konstant bleiben, ihre Höhe I_n allerdings mit der Mikrowellenintensität moduliert. Diese Modulation folgt bei $\Omega > 1$ der Lösung einer Besselschen Differentialgleichung n -ter Ordnung J_n :

$$I_n = 2 \cdot I_c \left| J_n \left(\frac{i_m}{\Omega \cdot \sqrt{1 + \beta_c^2 \Omega^2}} \right) \right|. \quad (2.15)$$

Aus der Anpassung der tatsächlichen Stufenhöhenmodulation mit dem Modell kann auf fundamentale Kontaktparameter β_c und Ω und damit ω_0 geschlossen werden, die auf anderen Wegen schwer zugänglich sind. Insbesondere kann man die Eigenfrequenz ω_0 eines Josephsonkontakts aufgrund der geringen abgestrahlten Leistung experimentell nur sehr schwer direkt messen. Das durch elektrische Messungen zugängliche $I_c R_N$ -Produkt des Kontakts kann durch die Abhängigkeit (2.10) mit ω_0 und damit bei bekannter externer Mikrowellenfrequenz mit Ω in Verbindung gesetzt werden. Es gilt

$$\Omega = \frac{\hbar}{2e} \frac{\omega_{mw}}{I_c R_N}. \quad (2.16)$$

Allerdings wurden auch Abweichungen von den theoretischen Vorhersagen beobachtet. So konnte bei Kupratsupraleitern eine Unterdrückung von Stufen bei bestimmten Amplituden beobachtet werden [90]. Zusätzlich zu den Shapirostufen gemäß Formel (2.12) können außerdem subharmonische Stufen auftreten [90, 91, 92, 93]. Eine mögliche Ursache für solche Veränderungen kann ein inhomogener Stromfluss in der Barriere sein. Andere Erklärungen basieren auf der Bewegung von Josephsonvortices durch den Kontakt [94] und nichtsinusförmigen Strom-Phasen-Beziehungen [95].

Flussschlauchbewegungen

Bilden sich im Barrierenbereich eines Josephsonkontakts Flussschläuche, die senkrecht zur Stromrichtung bewegt werden, kommt es in den Strom-Spannungs-Kennlinien zu Abweichungen vom RCSJ-Modell, die durch die Lorentzkraft hervorgerufen werden. Saitoh et al. [96] haben die phänomenologischen Parameter I_s , I_0 und U_0 eingeführt, um durch Flussbewegung dominierte Kennlinien zu beschreiben.

$$I_{FF} = I_s - I_0 \cdot e^{-U/U_0} \quad (2.17)$$

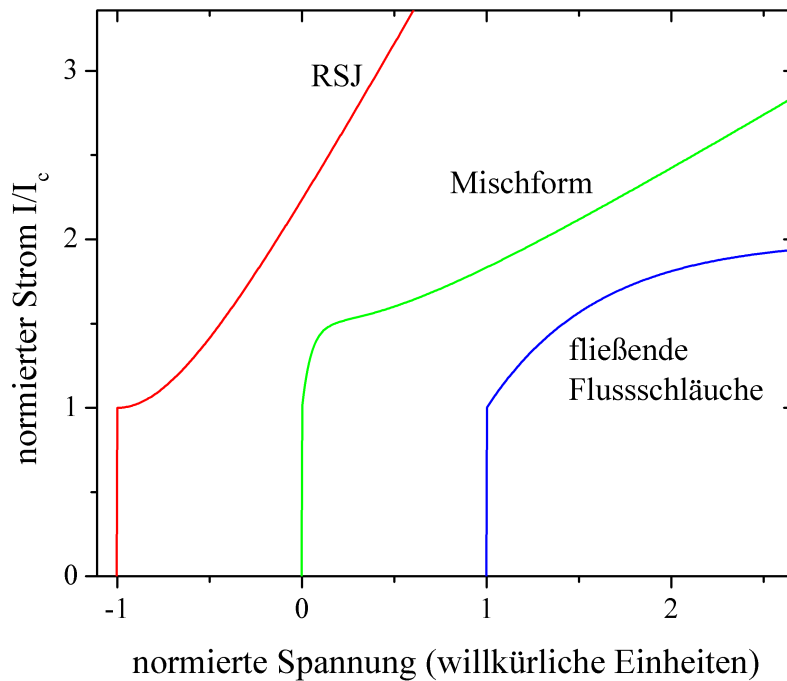


Abb. 2.12: Strom-Spannungs-Kennlinien, denen unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen. Linke Kurve: Josephsonkontakt mit parallelem Widerstand gemäß Formel (2.8) mit $\beta_C = 0$, rechte Kurve: Supraleiter mit kriechenden Flussschläuchen gemäß Gl. (2.17), mittlere Kurve: Mischform mit Anteilen aus beiden anderen.

Dieser Stromterm I_{FF} wirkt additiv zu dem in Formel (2.8) eingeführten Strom gemäß dem resistiv und kapazitiv überbrückten Kontaktmodell, wenn sich die Flussschlauchbewegung in Kontaktnähe und der Josephsonkontakt auf den Gesamtstromfluss auswirken. In Abbildung 2.12 ist eine rein nach Gleichung (2.17) simulierte Strom-Spannungs-Kennlinie (rechts) neben einer rein RCSJ-artigen Kennlinie (links) und einer Kennlinie dargestellt, die Anteile aus beiden Mechanismen enthält (Mitte). Man sieht einen deutlichen Unterschied im Kurvenverlauf bei Strömen oberhalb des Abknickstroms.

2.4.4 Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms

Die Kopplung der Cooperpaare auf beiden Seiten der Barriere kann mittels unterschiedlicher Mechanismen zustande kommen, wie in Abschnitt 2.4.1 eingeführt wurde. Aus der Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms können Informationen gewonnen werden, die einzelne Mechanismen bestätigen oder ausschließen können.

Aus energetischen Überlegungen der Vorgänge an der Barriere des Josephsonkontakts können Aussagen über die Temperaturabhängigkeit des maximalen Josephsonstroms gewonnen werden. Der von Ambegaokar und Baratoff [97, 98] berechnete maximal mögliche Josephsonstrom über eine Isolatorbarriere bei $T = 0$ für den Fall zweier unterschiedlicher s-Wellen-Supraleiter mit unterschiedlichen supraleitenden Energielücken Δ_L und Δ_R ist gegeben durch:

$$I_c = \frac{\pi \hbar}{e R_N} \cdot \frac{\Delta_L \Delta_R}{\Delta_L + \Delta_R}. \quad (2.18)$$

Dieser Zusammenhang kann für symmetrische Kontakte mit $\Delta_L = \Delta_R$ vereinfacht werden:

$$I_c = \frac{\pi \cdot \hbar \cdot \Delta}{2 R_N}. \quad (2.19)$$

Ist die Energielücke temperaturabhängig, muss die Gleichung erweitert werden. Es gilt dann:

$$I_c = \frac{\pi \hbar \Delta}{2 R_N} \cdot \tanh \left(\frac{\Delta(T)}{2 k_B T} \right). \quad (2.20)$$

Aus der Theorie von Bardeen, Cooper und Schrieffer [20] ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Energielücke konventioneller Supraleiter durch die Näherung

$$\Delta(T) = \Delta_0 \tanh \left(1,74 \sqrt{T_c/T - 1} \right). \quad (2.21)$$

Die genauen Werte der numerischen Simulationen für $\Delta(T)$ sind in Tabellenform in der Literatur zu finden [99]. Unkonventionelle Supraleiter, wie die Kuprate und die hier behandelten Pniktide, können von dieser Näherung abweichen. Besitzt der Supraleiter beispielsweise mehrere Energielücken, können diese bei unterschiedlichen kritischen Temperaturen schließen. Die Interband- und Intrabandwechselwirkungen haben dann quantitativ Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Energielücke und damit auf die kritische Stromdichte.

Um der s_{\pm} -Natur der Pniktide zu entsprechen, müssen diese Überlegungen zu s -Wellen-Supraleitern erweitert werden. Wang et al. berechneten, wie sich der durch reines Tunneln hervorgerufene Josephsonstrom zwischen einem s_{\pm} - und einem s -Wellen-Supraleiter mit der Temperatur verhält [100]. Die Grundannahme ist dabei, dass sich der Gesamtstrom durch die Beiträge einzelner Strompfade ergibt, die jeweils einen Übergang vom s -Wellen-Supraleiter zu einem Band des s_{\pm} -Supraleiters repräsentieren. Diese werden mit unterschiedlichen Transmissionswahrscheinlichkeiten t_i gewichtet, die dem Übergang von der Energielücke des konventionellen Supraleiters Δ_0 zum jeweiligen Band Δ_1 und Δ_2 des Pniktids zugeordnet sind. Danach gilt:

$$I_c = \frac{ek_B T}{\hbar} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_i \frac{t_i \Delta_0 \Delta_i \sin \varphi_i}{\sqrt{\Delta_0^2 + \omega_n^2} \sqrt{\Delta_i^2 + \omega_n^2}}. \quad (2.22)$$

Mit ω_n werden hier die Matsubara-Frequenzen bezeichnet, die sich in Einheiten der Energie durch $\omega_n = (2n+1)\pi k_B T$ ergeben. Alle verwendeten Energielücken Δ sind auch hier als temperaturabhängig zu behandeln.

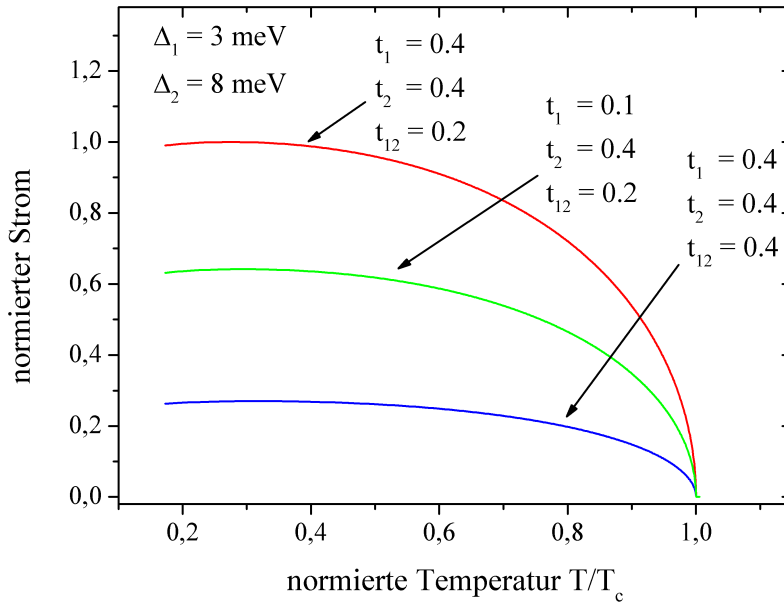


Abb. 2.13: Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms eines Supraleiter-Isolator-Supraleiter-Kontakts gemäß Gleichung (2.23). Die Supraleiter auf beiden Seiten des Kontakts wurden als identische Mehrbandsupraleiter angenommen, was dem Aufbau eines Korngrenzenkontakts entspricht.

Um nun die Verhältnisse in Korngrenzenkontakten zu simulieren, kann man den Ansatz von Wang et al. aus Formel (2.22) nutzen und die dort gezeigten Übergänge vom Einzelbandsupraleiter mit Δ_0 durch alle möglichen Kombinationen zweier Bänder auf der einen Seite und zweier Bänder auf der anderen Seite des Josephsonkontakts ersetzen, wie von Moor et al. vorgeschlagen [101]. Im s_{\pm} -Fall ergeben sich teilweise unterschiedliche Vorzeichen für die möglichen Übergänge t_{ij} , wobei hier die Transmissionswahrscheinlichkeit vom i -ten Band der ersten in das j -te Band der zweiten Elektrode gemeint ist. Der Gesamtstrom errechnet sich dann nach Gleichung (2.23) und ist in Abbildung 2.13 für drei unterschiedliche Kombinationen der Übergangswahrscheinlichkeiten dargestellt.

$$I_c = \frac{ek_B T}{\hbar} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{i,j} \frac{t_{ij} \Delta_i \Delta_j \sin \varphi_{ij}}{\sqrt{\Delta_i^2 + \omega_n^2} \sqrt{\Delta_j^2 + \omega_n^2}}. \quad (2.23)$$

Nappi et al. haben Multiband- s_{\pm} -Kontakte theoretisch untersucht und aus den Phasendifferenzen unterschiedlicher Konfigurationen auf direkt messbare Zusammenhänge geschlossen [102]. Dabei legten sie die Andreev-gebundenen Zustände als Kopplungsmechanismus des Josephsonkontakts zugrunde. Als hauptsächliches Unterscheidungsmerkmal neben Durchlässigkeit Z und den supraleitenden Energielücken der Kontakte führen sie einen Parameter α ein, der die Gewichtung des zweiten Bands an der Grenzfläche im Vergleich zum ersten Band wiedergibt. Er wirkt sich auf den Streuparameter $a(\varphi, i\omega_n, \alpha)$ aus, was zu folgender Abhängigkeit führt:

$$I_c = \frac{ek_B T}{\hbar} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\Delta_1}{\sqrt{\Delta_1^2 + \omega_n^2}} [a(\varphi, i\omega_n, \alpha) - a(-\varphi, i\omega_n, \alpha)]. \quad (2.24)$$

In Abbildung 2.14 sind einige Simulationen gemäß Formel (2.24) dargestellt. Je nach Parametersatz können nominell positive und nominell negative kritische Ströme auftreten, die sich in bestimmten Fällen sogar abwechseln können, wenn die Temperatur geändert wird, wie durch Kurve IV in Abbildung 2.14 repräsentiert. Die Messung eines solchen $\pi - 0$ -Übergangs wäre ein eleganter Nachweis der s_{\pm} -Symmetrie in den Pniktiden.

Im Allgemeinen lässt die Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms ohne genaue Kenntnis des Barrierenmaterials keine sicheren Rückschlüsse auf die elektrischen Eigenschaften der Barriere zu.

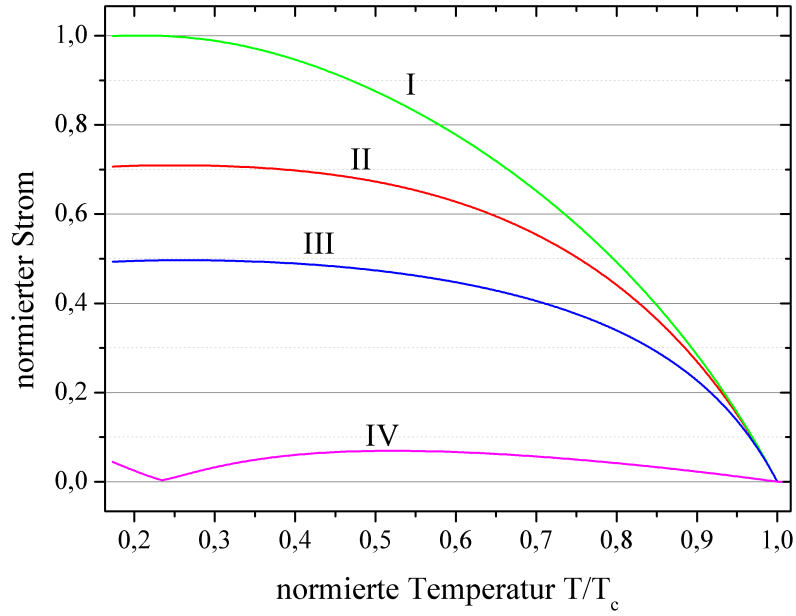


Abb. 2.14: Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms eines Josephsonkontakts aus Pniktidsupraleitern gemäß Gleichung (2.24). Als vorherrschender Kopplungsmechanismus wird in dieser Theorie die Andreevreflexion über gebundene Zustände angenommen.

	Kurve I	Kurve II	Kurve III	Kurve IV
Energielücke Δ_1	3	3	3	3
Energielücke Δ_2	8	8	8	8
Durchlässigkeit Z	0,1	0,5	100	0,5
Wichtungsparameter α_0	1,5	1,5	1,5	0,5

Tab. 2.1: Parameter für die Simulationen in Abbildung 2.14

2.4.5 Magnetfeldabhängigkeit

Die räumliche Ausdehnung der Barriere des Josephsonkontakts unterbricht die vollständige Magnetfeldabschirmung der angrenzenden Supraleiterbereiche 1 und 2. Ein äußeres Magnetfeld parallel zur Barrierenschicht dringt gemäß Gleichung (2.1) in einen Bereich b_{eff} ein, der der Dicke der Barriere b und der jeweiligen Londonschen Eindringtiefen λ_{L1} und λ_{L2} entspricht, siehe Abbildung 2.6.

$$b_{eff} = b + \lambda_{L1} + \lambda_{L2} \quad (2.25)$$

Die größte räumliche Ausdehnung in der Kontaktebene L ist dabei mitentscheidend für die Form der Strombeeinflussung durch das Magnetfeld. Die charakteristische Abhängigkeit des maximalen Josephsonstroms ist hierbei eine Möglichkeit, wichtige Eigenschaften des Kontakts zu untersuchen, wie zum Beispiel die interne Stromdichteverteilung. Unterhalb der kritischen Magnetfelder der beteiligten Supraleiter eines *schmalen* Kontakts moduliert der kritische Josephsonstrom mit der Magnetfeldstärke gemäß

$$I_c = I_{c0} \left| \frac{\sin\left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)}{\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}} \right| \quad (2.26)$$

mit dem magnetischen Fluß

$$\Phi = (B_a \cdot b_{eff} \cdot L). \quad (2.27)$$

Mathematisch ähnelt Formel (2.26) der Beugungsfigur hinter einem Einzelspalt, die als Fraunhofermuster bezeichnet wird.

Ein Kontakt wird dann als *schmal* bezeichnet, wenn seine Breite L kleiner als die Josephson-Eindringtiefe λ_J ist. Er ist dann durch eine gleichmäßige Stromdichteverteilung gekennzeichnet, da selbstinduzierte magnetische Felder vernachlässigbar sind. Übersteigt die Kontaktbreite den Wert λ_J deutlich, fließen die Ströme vorwiegend an den Rändern des Kontakts, den man dann als *breiten* Kontakt klassifizieren kann. Die Josephson-Eindringtiefe ist gegeben durch:

$$\lambda_J = \sqrt{\left(\frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0 \cdot b_{eff} \cdot j_c} \right)}. \quad (2.28)$$

Diese Grenze ist in der Regel über die Stromdichte j_c temperaturabhängig und kontaktabhängig. Zwei Brücken gleicher Breite können also sowohl im schmalen als auch im breiten Grenzfall sein, wenn sie eine unterschiedliche kritische Stromdichte aufweisen, was bei sonst gleichen Randbedingungen durch unterschiedliche effektive

Barrierendicken begründet ist. Auch ist der Übergang von schmalem zu breitem Kontakt nicht diskret, wie Owen und Scalapino zeigen [103]. Die Magnetfeldabhängigkeit entspricht beispielsweise bei $L = 2\lambda_J$ noch nahezu der Fraunhoferfigur, was sich erst zwischen $3\lambda_J$ und $5\lambda_J$ ändert.

In Abbildung 2.15 wird die theoretische Magnetfeldabhängigkeit des maximalen Josephsonstroms für schmale Kontakte gezeigt. Die Amplitude des Hauptmaximums entspricht dabei dem Vorfaktor I_{c0} aus Formel (2.26). Die Höhe der Nebenmaxima kann von der gezeigten Grundform abweichen, wenn die Stromdichteverteilung im Kontakt nicht exakt gleichmäßig ist. In diesem Fall kann die Höhe unter speziellen Umständen sogar derart variieren, dass die Amplituden, nach anfänglicher Abnahme, bei höheren Magnetfeldern sogar wieder zunehmen [104]. Zur Modellierung der hier gezeigten Messwerte werden solche Sonderfälle allerdings nicht benutzt. Die Periodizität der Nebenmaxima und Nebenminima hängt, wie oben eingeführt, von dem magnetischen Fluß Φ ab, der dem Produkt aus B_a , b_{eff} und L entspricht. Sind das äußere Magnetfeld und die Breite des Kontakts L bekannt, ist die Periodizität der Nebenminima umgekehrt proportional zu der effektiven Barrierendicke b_{eff} aus Formel (2.25). Haben beide Seiten des Josephsonkontakts eine identische Londonsche Eindringtiefe λ_L , was bei Korngrenzenkontakten möglich ist, so kann aus der Messung der Periodizität direkt auf die Londonsche Eindringtiefe geschlossen werden.

Die magnetische Flussdichte B_a beinhaltet im Realfall nicht nur das von außen applizierte Magnetfeld inklusive des Erdmagnetfelds. Auch ein durch den Stromfluss durch die Brücke selbst hervorgerufenen Feld sowie eingefangener magnetischer Fluss können zur Gesamtflussdichte beitragen. Ist nun die Periode der Nebenmaxima sehr klein, kann man diese internen magnetischen Felder nicht mehr vernachlässigen [105]. Trägt man auf der Abszisse das *externe* Magnetfeld auf, wird das gesamte Fraunhoferbild um das *interne* magnetische Feld verschoben, was in der unteren Kennlinie in Abbildung 2.15 angedeutet ist.

Wie erwähnt gelten diese Näherungen nur für schmale Kontakte. Im Falle breiter Kontakte, bei denen die räumliche Ausdehnung des Kontaktbereichs deutlich größer als die Josephson-Eindringtiefe ist, ergibt sich eine deutlich andere Abhängigkeit des maximalen Josephsonstroms vom Magnetfeld. Theoretische Untersuchungen von Owen und Scalapino [103] haben gezeigt, dass sich in breiten Kontakten mehrere Flussschläuche ausbilden. Die Magnetfeldabhängigkeit des maximalen Josephsonstroms ist in dem Fall nicht durch eine einzige, stetige Funktion beschreibbar, sondern sie setzt sich aus mehreren Einzelfunktionen zusammen, die sich in der Anzahl der Flussschläuche unterscheiden, die den Kontakt penetrieren. Dabei beeinflussen sich die Schläuche gegenseitig, sodass bei einem konstanten äußeren magnetischen

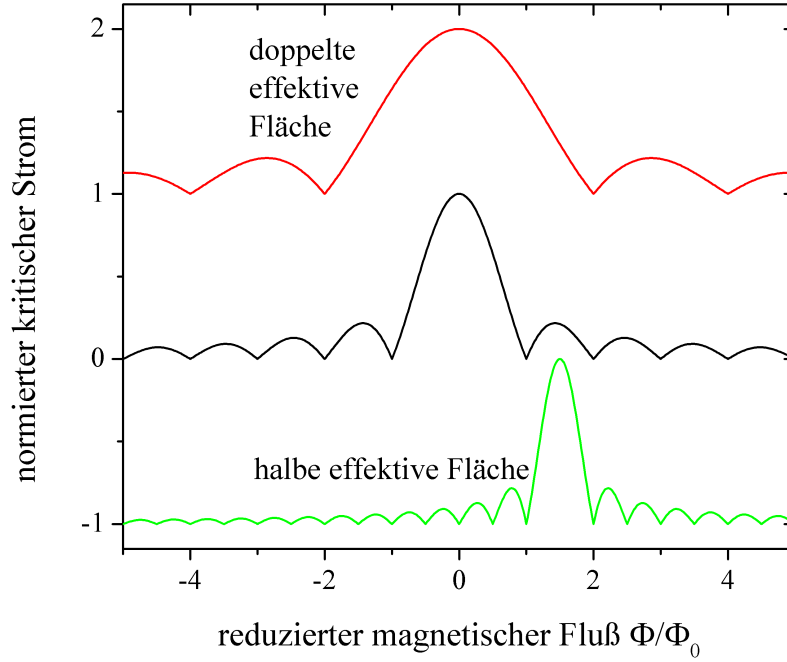


Abb. 2.15: Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Josephsonstroms dreier schmaler Kontakte mit rechteckiger Grundfläche gemäß Formel (2.26). Die drei Kontakte unterscheiden sich in der wirksamen Fläche $b_{eff} \cdot L$ und damit dem effektiven magnetischen Fluss, siehe Formel (2.27). Die Kurven sind aus Sichtbarkeitsgründen nach oben beziehungsweise unten verschoben. Die untere Kurve ist außerdem noch auf der Abszisse verschoben, was durch interne Felder hervorgerufen wird.

Feld unterschiedliche Flussschlauchkonfigurationen gleichzeitig möglich sind. Diese produzieren sich überlagernde Magnetfeldabhängigkeiten, was die Bildung metastabiler Zustände unterhalb der Einhüllenden der Einzelfunktionen zur Folge hat. Solche Zustände konnten in Messungen bestätigt werden [106].

In Korngrenzenkontakten aus Kupratsupraleitern ist das Magnetfeldverhalten der kritischen Stromstärke laut Peterson und Ekin nur unzureichend durch die Näherung in Gleichung (2.26) zu beschreiben [107]. Stattdessen fanden sie aufgrund der oft nicht exakt rechteckigen Grundfläche der Korngrenzenkontakte eine größere Übereinstimmung der gemessenen Werte mit dem Airy-Muster. Bei einem kreisförmigen Querschnitt im Gegensatz zu dem oben behandelten rechteckigen Querschnitt ist der Abstand zweier Minima bei steigender Magnetfeldstärke darüber hinaus nicht konstant [108]. Da allerdings nicht klar ist, inwieweit diese Überlegungen auch auf Korngrenzen in Pniktidsupraleitern zutreffen, und noch sehr wenig über die mikrostrukturellen Besonderheiten in deren Kontaktbereich bekannt ist, beschränkt sich die vorliegende Arbeit auf Näherungen rechteckiger Kontakte aus Formel (2.26).

2.4.6 Supraleitende Quanteninterferenzdetektoren

Die magnetische Sensibilität der Josephsonkontakte kann genutzt werden, um Magnetfeldsensoren zu schalten. Supraleitende Quanteninterferometer (SQUIDs) bestehen aus einem oder mehreren Josephsonkontakten, die in einem supraleitenden Ring eingebettet sind [78], siehe Abbildung 2.16 a). Seine makroskopischen Abmessungen ermöglichen eine empfindliche Abtastung niederfrequenter, magnetischer Flußänderungen. Im Falle eines SQUIDs aus zwei Korngrenzen-Josephsonkontakten ist die Phasendifferenz der Einzelkontakte vom magnetischen Fluss durch den supraleitenden Ring abhängig. Legt man nun einen Gleichstrom an, lässt sich ein Spannungsabfall über dem Aufbau beobachten, wie in Abbildung 2.16 b) dargestellt ist. Der Spannungsabfall ist nun auch von den Kompensationsströmen abhängig, die der magnetische Fluss hervorruft. Die resultierende Spannungsmodulation gegenüber dem magnetischen Fluss ist eine periodische Funktion mit dem magnetischen Flussquant als Periode, siehe Abbildung 2.16 c).

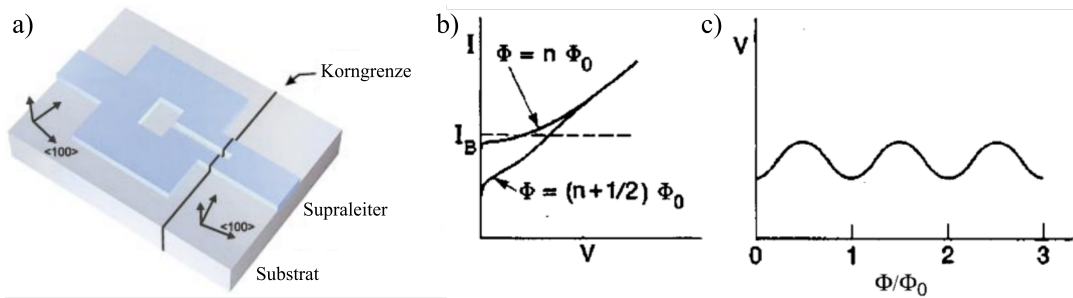


Abb. 2.16: (a) Schema eines Gleichstrom-SQUID bestehend aus einem strukturierten Dünnschichtsupraleiter auf einem Bikristallsubstrat. (b) Strom-Spannungs-Kennlinie bei zwei unterschiedlichen magnetischen Flüssen. (c) Spannungsmodulation über dem Feld bei konstantem Strom I_B . Darstellungen entnommen aus [56] beziehungsweise [109].

Bei geeigneter geometrischer Anordnung ist das externe magnetische Feld hauptverantwortlich für Flussänderungen, wodurch die hohe magnetische Sensibilität des Bauelements zu erklären ist. Da die ungeschirmte Anwendung von SQUIDs stets durch das Erdmagnetfeld überlagert wird, sind sehr kleine Magnetfelder dennoch schwer zu isolieren. Fügt man Antennenstrukturen hinzu und verschaltet sie mit den Kontakten, kann man sogenannte SQUID-Gradiometer konstruieren, die nur empfindlich auf Gradienten des äußeren Magnetfelds reagieren und somit nicht von dem magnetischen Hintergrund des Erdfeldes gestört werden [110].

2.4.7 Phasensensitive Kontakte

Mit Hilfe von speziellen SQUIDs konnte in den Kupratsupraleitern ein direkter Nachweis für die Symmetrie ihres Ordnungsparameters erbracht werden. Dazu wurde ein Kupratsupraleiter in unterschiedlichen Raumrichtungen mit einem Bleiring ankontaktiert, wobei beide Supraleiter durch eine Goldbarriere getrennt waren [111]. Der $d_{x^2-y^2}$ -Paarungszustand der Kupratsupraleiter führt zu einer vom Fraunhoferbild abweichenden Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Stroms. Statt des zentralen Maximums bilden sich zwei zum Nullfeld symmetrische Maxima aus.

In All-Kuprat-Systemen konnte die Symmetrie des Ordnungsparameters ebenfalls direkt bestimmt werden, indem Korngrenzenkontakte geschickt eingesetzt wurden. Die Arbeiten schließen Trikristallexperimente ein, bei denen das Substratmaterial aus drei supraleitenden Bereichen besteht, die zu den jeweils anderen eine Korngrenze aufweisen [71]. Die Geometrie ist dabei so gewählt, dass neben der für Bikristalle üblichen Korngrenze durch die Mitte des Substrats eine weitere Korngrenze in einem definierten Winkel dazu aus der Mitte entspringt und sich bis zum Substratrand fortsetzt. An der Kreuzung dieser Korngrenzen entsteht eine von der Paarsymmetrie abhängige Magnetfeldverteilung, teilweise mit halben Flussquanten. Diese Verteilung kann mit passenden Analysemethoden, wie zum Beispiel einem SQUID-Mikroskop sichtbar gemacht werden.

Bei den Pniktidsupraleitern gibt es nur wenige Experimente, die auf eine d-Wellen-Symmetrie hinweisen [112]. Die Mehrzahl an Veröffentlichungen, sowohl experimentell als auch theoretisch, schreibt den Pniktiden eine s_{\pm} -Symmetrie zu [6, 113], siehe Abschnitt 2.2. Im Gegensatz zur d-Wellen-Symmetrie liegt hier eine Invarianz gegenüber einer Rotation um Vielfache von 90° vor. Um einen direkten experimentellen Nachweis der Ordnungssymmetrie zu erreichen, müssen also andere phasensensitive Kontakte oder Kontaktkombinationen entwickelt werden, als die für die Kupratsupraleiter anwendbaren. Solche Kontakte müssen entweder richtungsabhängig oder ladungsträgersensitiv auf die s_{\pm} -Symmetrie zugeschnitten sein.

Die zwei in Abbildung 2.17 gezeigten Vorschläge von Parker und Mazin [16] beruhen auf diesen Überlegungen. Ausgehend von der in Abbildung 2.3 d) dargestellten Symmetrie stellten sie Berechnungen an, welche Tunnelwahrscheinlichkeiten sich für die unterschiedlichen Ladungsträger (Cooperpaare aus Elektronen beziehungsweise Löchern) ergeben, wenn man den Supraleiter in unterschiedlichen Raumrichtungen ankontaktiert. Dabei erhielten sie die deutlichste Abweichung zwischen zwei Kontakten, wenn der Winkel zwischen den Kontaktflächen 30° bis 35° beträgt, wie Abbildung 2.17a) zeigt. Daneben ist dargestellt, inwieweit man die Tunnelwahrscheinlichkeiten auch durch die Wahl der Barriere variieren kann. So wird das

Tunneln lochartiger Ladungsträger beim Übergang von infinitesimal dünnen Isolatorbarrieren zu einer dicken Barriere mit geringer Potentialhöhe nahezu komplett unterbunden, während das Tunneln elektronartiger Ladungsträger weiterhin möglich ist. Kontaktierte man nun beide Barrierenextreme mit einem s-Wellensupraleiter an, würde sich eine Kontaktkonfiguration ergeben, die sensitiv bezüglich der s_{\pm} -Symmetrie wäre.

Die Realisierung eines solchen phasensensitiven Kontakts bedarf genauer Kenntnis von den Eigenschaften der Einzelkontakte und konnte weltweit bisher nicht umgesetzt werden. Die dazu benötigten hybriden Josephsonkontakte aus Pniktidsupraleitern und konventionellen Supraleitern sind jedoch Gegenstand intensiver Forschung und Optimierung [11, 114, 115, 116, 117]. Vergleiche der elektrischen Eigenschaften hybrider Kontakte mit rein aus Pniktidsupraleitern bestehenden Korngrenzenkontakten können sehr aufschlussreich für die Umsetzungsbestrebungen sein [12]. Über eine mögliche Eignung von Korngrenzenkontakten selbst als Teil phasensensitiver Bauelemente gibt es bisher keine Untersuchungen. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zu ihren elektrischen Eigenschaften können allerdings Rückschlüsse auf eine Eignung zulassen [118].

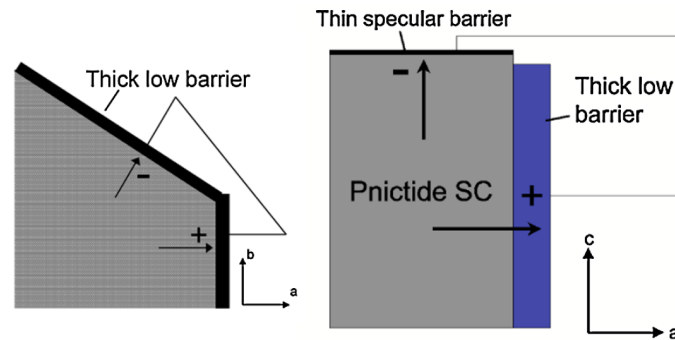


Abb. 2.17: Schematische Darstellung zweier möglicher phasensensitiver Kontakte für s_{\pm} -Supraleiter. Links: Zusammenschaltung zweier identischer Kontakte mit dicker Barriere unter einem bestimmten Winkel in der ab -Ebene. Rechts: Kombination zweier unterschiedlicher Kontakte entlang der c -Achse und in der ab -Ebene. Darstellung entnommen aus [16].

Kapitel 3

Schichtabscheidung und experimentelle Methoden

An die Schichtabscheidung von Pniktidsupraleitern sind sehr hohe Anforderungen geknüpft. So muss die komplexe, geschichtete Struktur realisiert werden können, die in Abschnitt 2.2.1 vorgestellt wurde. Auch ein stöchiometrisch exaktes Schichtwachstum ist aufgrund ihrer Sensibilität bezüglich der Dotierkonzentration nötig. In diesem Kapitel werden zwei Verfahren vorgestellt, die diese Voraussetzungen erfüllen. Die *gepulste Laserdeposition* überträgt die Stöchiometrie des verwendeten Targets direkt auf das Substrat. Bei der *Molekularstrahlepitaxie* werden voneinander unabhängige Quellen benutzt und exzellente epitaktische Eigenschaften auf gut angepassten Substratmaterialien erreicht. Die strukturelle Untersuchung der resultierenden Schichten und deren Oberflächen bedient sich zahlreicher Methoden, die im Abschnitt *Schichtanalytik* vorgestellt werden.

Im zweiten Teil des Kapitels werden die Methoden vorgestellt, mit denen die Pniktidschichten bearbeitet werden können, um gezielte elektrische Messungen vornehmen zu können. Dabei wird mit der *Kathodenzerstäubung* auf ein weiteres Beschichtungsverfahren eingegangen. Die Strukturierung der Schichten erfolgt über *fotolithografische* Methoden, durch die *subtraktive Verfahren* angewendet werden können, um bestimmte Bereiche der Supraleiterschicht zu isolieren. Der letzte Abschnitt behandelt die Voraussetzungen für *elektrische Messungen* und deren Durchführung.

3.1 Gepulste Laserdeposition

Die gepulste Laserdeposition kam bei der Herstellung von kobaltdotiertem BaFe_2As_2 zum Einsatz, siehe Abschnitt 5.1. Hierbei wird im Ultrahochvakuum ein Laserpuls hoher Intensität auf ein Target gerichtet, das stöchiometrisch der abzuscheidenden Verbindung entspricht. Dabei kommt es zu komplexen Wechselwirkungsvorgängen zwischen Laser und Targetoberfläche bis zu einer von Material und Laser abhängigen Eindringtiefe. Die Energie des Laserpulses reicht dabei aus, um das Material fern des thermischen

Gleichgewichts explosionsartig herauszuschleudern. Ist das elektrische Feld des Lasers stark genug, können Ladungen in der Targetoberfläche und den herausgelösten Teilchen getrennt werden, sodass sich senkrecht zur Targetoberfläche eine Plasmafackel bildet. Dieses hochenergetische Material kann sich bei geeignetem Aufbau auf der geheizten Substratoberfläche als dünne Schicht ablagern. Dabei ist die Wahl des Substratmaterials und die Qualität der Abscheidung von entscheidender Bedeutung für die Schichteigenschaften. Der gesamte Wachstumsvorgang wird von vielen Prozessparametern beeinflusst, wie der Fluenz und Energie des Lasers, der Substrattemperatur, dem Restdruck in der Vakuumkammer und den kristallographischen Eigenschaften der Substratoberfläche.

Vorteilhaft gegenüber anderen Depositionsverfahren ist die exakte Übertragbarkeit der Stöchiometrie des Targets auf die dünne Schicht. So können sehr komplexe Verbindungen realisiert werden, deren Synthese als Schicht anderenfalls nur schwer möglich ist. Weiterhin kann das Wachstum direkt durch Abschaltung des Lasers angehalten werden, wodurch eine genaue Einstellung der Schichtdicke möglich ist. Dadurch lässt sich beim Laserdepositionsverfahren auch die *in situ* Abscheidung mehrerer Materialschichten übereinander sehr einfach realisieren, indem nacheinander unterschiedliche Targetmaterialien bei ansonsten gleicher geometrischer Anordnung in den Strahlengang des Lasers gebracht werden. Dabei können die Prozessparameter separat auf jeden einzelnen Abscheidungsprozess abgestimmt werden, um ein optimales Wachstum jeder Teilschicht zu ermöglichen, ohne das Vakuum unterbrechen zu müssen. In Kapitel 5 wird gezeigt, dass eine solche *Multilayer*-Abscheidung nötig sein kann.

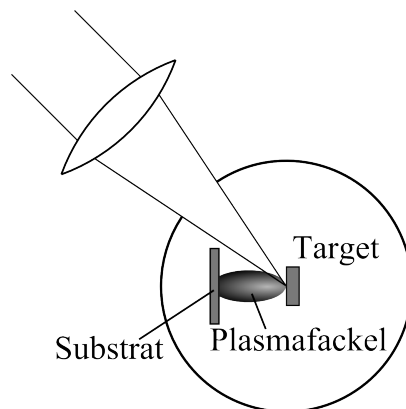


Abb. 3.1: Schematische Darstellung eines on-axis Laserdepositionsverfahrens.

3.2 Molekularstrahlepitaxie

Bei der Molekularstrahlepitaxie (englisch Molecular Beam Epitaxy, kurz MBE) werden die Elemente, die die spätere Schicht bilden, in einer Ultrahochvakuum-Umgebung getrennt voneinander bereitgestellt. Diese Methode kam bei der Herstellung von $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$, $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ und dem arsenfreien Supraleiter LaPdSb_2 zum Einsatz, die in den Kapiteln 4 und 5 genau beleuchtet werden. Die Elemente werden in reiner oder gebundener Form in Knudsenzellen verdampft, wie sie am unteren Rand in Abbildung 3.2 dargestellt sind. Die daraus resultierenden Flüsse von Atomen und Molekülen der unterschiedlichen Elemente werden auf das Substratmaterial gerichtet, auf dem sie als Schicht anwachsen. Durch die Variation der Tiegeltemperatur sowie durch mechanische Schließvorrichtungen (englisch Shutter) können die einzelnen Flüsse und damit Depositionsraten reguliert werden. So kann die Zusammensetzung inklusive der Dotierung des dünnen Films eingestellt werden. Da die Materialien nahezu ohne kinetische Energie aus den Knudsenzellen austreten, ist die Ordnung, in der sie sich auf dem Substrat arrangieren ausschließlich durch die Substrattemperatur und die Dauer des Prozesses bestimmt. Durch Öffnung und Schließung der jeweiligen Shutter können Systeme aus mehreren unterschiedlich zusammengesetzten Schichtstapeln realisiert werden, was als Heteroepitaxie bezeichnet wird. Der Substratträger ist drehbar, um die Homogenität der aufwachsenden Schichten zu verbessern, während ein Heizer für optimale Wachstumsbedingungen sorgt.

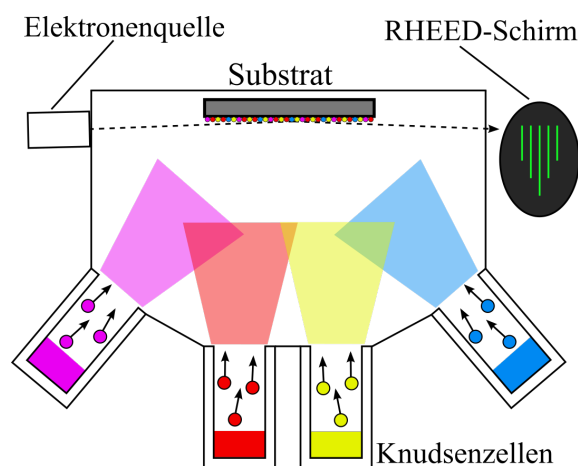


Abb. 3.2: Schematische Darstellung einer Vakuumkammer für die Molekularstrahlepitaxie. Die verschiedenen Elementflüsse werden in separaten Zellen erzeugt und auf das Substrat gerichtet.

3.3 Schichtanalytik

Über einen streifenden Einfall von hochenergetischen Elektronen kann während der Schichtabscheidung *in situ* ein Beugungsgitter erzeugt werden, das auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht werden kann, wie er in Abbildung 3.2 rechts dargestellt ist. Diese Methode wird als Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexionsgeometrie bezeichnet (englisch Reflection High-Energy Electron Diffraction, kurz RHEED). Das Beugungsmuster gibt Auskunft über die kristallografischen Eigenschaften der untersuchten Schicht. Insbesondere kann über die Art und Intensität der Beugungsreflexe kontrolliert werden, ob das Schichtwachstum lagenweise erfolgt.

Die Topologie der Oberfläche kann durch ein Rasterkraftmikroskop (englisch Atomic Force Microscope, kurz AFM) untersucht werden. Dabei fährt eine mikroskopisch kleine Nadel zeilenweise über die Probenoberfläche ohne diese zu berühren, während die atomaren Wechselwirkungskräfte zwischen Nadel und Probe konstant gehalten werden. Dies wird durch eine höhenverstellbare Aufhängung der Nadelspitze realisiert. Die Nadelhöhe gibt so Auskunft über Höhenunterschiede auf der Oberfläche und kann, über der Position aufgetragen, eine topologische Karte erzeugen. Dabei kann ein kleines Gebiet von einigen Quadratmikrometern mit einer Auflösung im Sub-Nanometerbereich aufgenommen werden. Die Rasterkraftmethode ist jedoch nicht direkt in der Lage, Aussagen über die stoffliche Zusammensetzung der Schicht und ihrer Oberfläche zu machen.

Elektronenmikroskope können ebenfalls verwendet werden, um Schichten und deren Oberflächen abzubilden. Beim Rasterelektronenmikroskop (kurz REM) fährt ein Elektronenstrahl zeilenweise über die Probenoberfläche, wobei Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Oberflächenatomen zur Erzeugung einer Oberflächenabbildung ausgewertet werden. Soll eine den Kontrast verändernde Aufladung vermieden werden, muss die Oberfläche leitend und geerdet sein. Dazu kann eine dünne Schicht leitenden Materials aufgedampft werden.

Mithilfe eines Transmissionselektronenmikroskops (kurz TEM) können sehr dünne Schichten hoch aufgelöst abgebildet werden. Dazu transmittieren beschleunigte Elektronen die zu untersuchende Probe mit einer Objektdicke im Nanometerbereich, wobei sie in Form der Rutherford-Streuung abgelenkt werden. Atome höherer Ordnungszahl streuen die Elektronen stärker, wodurch ein Materialkontrast entsteht. Mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls, der in Abschnitt 3.6 erklärt wird, können sehr dünne Lamellen präpariert werden, die den Anforderungen an die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung genügen. Auf diese Weise können beispielsweise Querschnitte von Schichten und Schichtstapeln dargestellt werden.

Röntgendiffraktion (englisch X-Ray Diffraction, kurz XRD) erlaubt es, *ex situ* unterschiedliche Aspekte der Kristallstruktur zu untersuchen. In der Bragg-Bretano-Geometrie können sogenannte $\theta/2\theta$ -Diffraktogramme aufgenommen werden, die die *out of plane*-Textur auswerten. Mit Hilfe dieser Analysemethode kann man Rückschlüsse auf die Phasenreinheit der untersuchten Probe ziehen, da Fremdphasen lokale Maxima im Diffraktogramm hervorrufen. Treten dort beispielsweise neben den durch das Substratmaterial hervorgerufenen Merkmalen nur die [001]-Reflexionen der zu untersuchenden Schicht auf, kann von Lagenwachstum parallel zur Oberfläche ausgegangen werden. Im Gegensatz dazu kann man mit einer *in plane*-Geometrie die Ausrichtungen der einzelnen Schichten eines Stapels untersuchen. Insbesondere können dadurch die Kristallorientierungen dieser Schichten in der *ab*-Ebene verglichen werden. Dieser sogenannte ϕ -scan zeigt bei kubischen Einkristallstrukturen vier um 90° verschobene Maxima. Davon abweichende Kristallausrichtungen, wie zum Beispiel bei einer bikristallinen Schicht, erzeugen zusätzliche Merkmale im Diffraktogramm.

3.4 Kathodenzerstäubung

Um die Oberfläche von sensiblen Pniktidmaterialien vor äußeren Einflüssen, wie der Beschädigung durch Chemikalien oder der Reaktion mit Umgebungsluft zu schützen, können diese mit einer Schutzschicht versehen werden. Bei geeigneter Wahl des Beschichtungsmaterials kann außerdem die Ankontaktierung erleichtert werden, die Golddrähte gebraucht und in Abschnitt 3.7 beschrieben wird. Für beide Anwendungen sind Edelmetalle, insbesondere Gold, besonders gut geeignet, da sie korrosionsbeständig und sehr gut leitend sind.

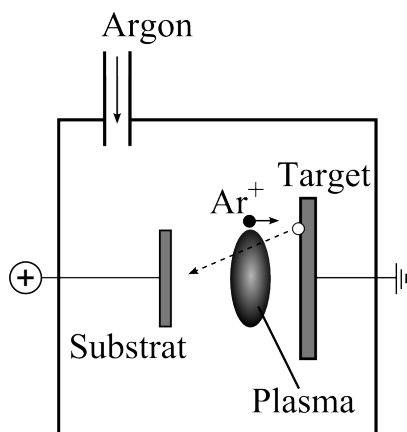


Abb. 3.3: Schematische Darstellung eines Sputterprozesses. Beschleunigte Argonionen schlagen hierbei Material aus dem Target, das auf dem Substrat kondensiert.

Die Goldbeschichtung kann durch das Verfahren der Kathodenzerstäubung (englisch Sputtern) vorgenommen werden. Beim Sputtern werden Argonatome ionisiert und auf die Materialquelle, das Target, beschleunigt. Das kann durch unterschiedliche Anordnungen erreicht werden. In Abbildung 3.3 ist die Variante der Gleichstrom-Kathodenzerstäubung abgebildet, bei der eine hohe Gleichspannung zwischen Target und Substrat angelegt wird. Mithilfe anderer Anordnungen können auch nichtleitende Materialien abgeschieden werden, worauf in dieser Arbeit allerdings nicht näher eingegangen wird.

Als Resultat einer Stoßkaskade werden Teilchen aus dem Goldtarget herausgeschlagen. Aus seiner zerstäubten Form kondensiert das Material auf dem Substrat beziehungsweise auf der Probe als dünne Schicht, wobei die mittlere freie Weglänge der Goldteilchen den Abstand zwischen Target und Probe übersteigen muss. Will man das Substrat nicht ganzflächig beschichten, können Schattenmasken eingesetzt werden, die bestimmte Bereiche abdecken. Beim Sputterprozess werden dann nur die unbedeckten Teile der Probe beschichtet.

3.5 Fotolithografie

Zur detaillierten elektrischen Untersuchung der durch die oben genannten Methoden hergestellten Proben bedarf es weiterer Strukturierungsschritte. Will man lokale Eigenschaften der Probe untersuchen, zum Beispiel im Bereich einer künstlichen Korngrenze, so muss diese Stelle elektrisch vom restlichen Material entkoppelt werden. Dies kann durch subtraktive Methoden, wie dem Ionenstrahlätzverfahren, erreicht werden, die im folgenden Abschnitt eingeführt werden. Um die zu untersuchenden Stellen nicht ebenfalls als Opferschicht abzutragen, können diese mit einem Schutzlack bedeckt werden, der das Eindringen des Ionenstrahls in das Probenmaterial verhindert. Dieser Schutzlack ist Teil des Fotolithografieprozesses, der zur räumlich differenzierten Strukturierung verwendet wird. Zunächst wird auf die Probe flächendeckend fotoreaktiver Lack aufgebracht, siehe Abbildung 3.4 b). Durch eine Chrommaske werden die Teile des Lacks, die über den zu untersuchenden

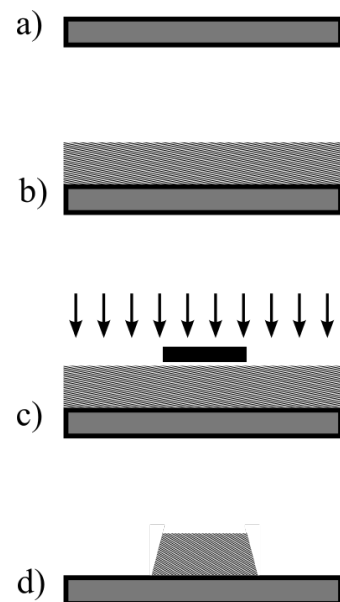


Abb. 3.4: Schematische Darstellung eines Fotolithografieprozesses im Positivverfahren. a) Substrat oder Probe, b) flächige Belackung, c) teilweise abgeschattete Beleuchtung, d) Entwicklung.

Bereichen der Probe liegen, abgedeckt und so vor ultravioletter Licht geschützt, siehe Abbildung 3.4 c).

Im Positivprozess wird der unbedeckte Lack durch die Bestrahlung chemisch derart verändert, dass er sich nun durch eine Entwicklerlösung abtragen lässt. So kann die geometrische Struktur der Chrommaske (entweder eins zu eins oder durch ein Linsensystem vergrößert) auf den Fotolack übertragen werden, der nun bestimmte Bereiche der Probe schützt, die daraufhin nicht durch Ionenstrahlätzen abgetragen werden. Nach dem Ätzvorgang kann der übrige Lack durch ein geeignetes Lösungsmittel abgehoben werden, siehe Abbildung 3.4 d). Die Auflösungsgrenze der fotolithografischen Strukturierung ist durch den jeweiligen Aufbau auf einige Mikrometer begrenzt.

Für eine großflächige Abdeckung im Millimetermaßstab eignet sich auch eine direkte mechanische Abschattung in der jeweiligen Vakuumkammer, die allerdings zu weniger scharfen Grenzen führt. Die Abschattung kann unabhängig vom Strukturierungsverfahren sowohl in subtraktiven als auch additiven Prozessen eingesetzt werden. So kann beispielsweise beim Sputterprozess der Goldschicht (vergleiche Abschnitt 3.4) eine Beschichtung des Korngrenzenbereichs verhindert werden, die dort zu negativen Effekten, wie zum Beispiel zu einem Kurzschluss, führen könnte.

3.6 Subtraktive Strukturierungsverfahren

Ionenstrahlätzen

Bei diesem in Abbildung 3.5 gezeigten, subtraktiven Strukturierungsverfahren werden Argonatome in einer Vakuumumgebung ionisiert. Daraufhin werden sie großflächig in Richtung der Probe beschleunigt, neutralisiert und schlagen dort oberflächennahe Atome aus. Im Gegensatz zum Sputtern aus Abschnitt 3.4 kondensieren die herausgeschlagenen Atome nicht zu einer Schicht, sondern werden abtransportiert. Die Abtrageraten sind vom Material und den Prozessparametern abhängig. Typische Raten liegen im Bereich 10 bis 100 nm pro Minute. Verändert man den Argonfluss oder den Entladestrom und sorgt somit für eine andere Ionen-dichte, können, analog zum Sputterprozess, weniger beziehungsweise mehr Ionen beschleunigt werden, was zu einer Veränderung der Abtrage rate führt. Eine höhere Beschleunigungsspannung führt zu einer höheren mittleren kinetischen Energie der Argonionen, was die Abtrage rate, aber auch die Eindringtiefe der Ionen erhöht. Durch Stoßkaskaden umgelenkt kann diese höhere Eindringtiefe aber auch zur Abtragung der Randbereiche der Kaskade und damit zur Verschmierung der Strukturierung im

Mikrometerbereich führen. Verkippt man die Probenormale gegenüber dem Strahl, kann man das Zusammenstoßen von heranfliegenden Argonionen und ausgeschlagenen Teilchen teilweise verhindern. Indem die mittlere freie Weglänge der Argonionen erhöht wird kann die Abtragerate weiter angehoben werden. Eine starke Verkippfung kann auch dazu genutzt werden, schräge Flanken in die Probenoberfläche zu ätzen, sollten diese für die darauffolgenden Strukturierungsschritte benötigt werden.

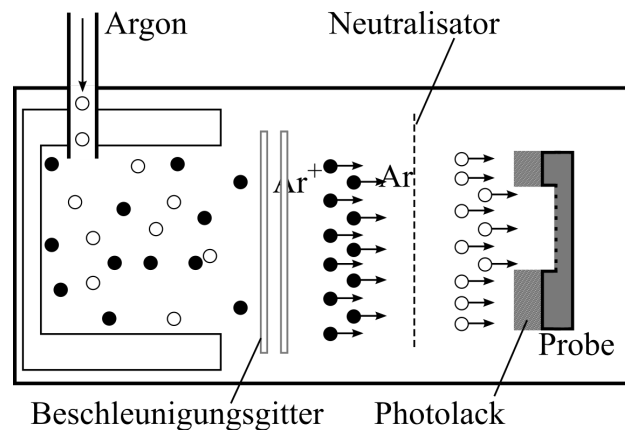


Abb. 3.5: Schematische Darstellung eines Ätzzvorgangs mittels Ionenstrahl. Argonionen werden auf die Probe beschleunigt und schlagen dort Material heraus.

Abtragung mittels fokussiertem Ionenstrahl

Neben den großflächigen Beschichtungs- und Abtragungsmethoden gibt es die Möglichkeit, Material durch einen stark fokussierten Ionenstrahl (englisch Focused Ion Beam, kurz FIB) aufzubringen oder abzulösen. Dazu wird der Strahl durch ein System aus magnetischen Linsen und Kondensatoren gebündelt und auf die Materialoberfläche gerichtet. So können direkt und gezielt Strukturen von einigen 100 Nanometern Größe manipuliert werden. Der Strahlstrom, der durch Blenden geregelt werden kann, ist dabei für die Abtragsrate und deren Auflösung entscheidend. Der Abtrag auf der Probenoberfläche ist von der Funktionsweise dem Ionenstrahlätzen sehr ähnlich.

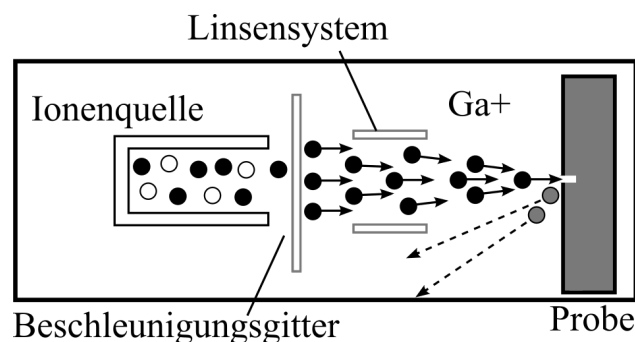


Abb. 3.6: Schematische Darstellung einer Anlage zum Materialabtrag mittels fokussiertem Ionenstrahl.

3.7 Elektrische Messungen

Ultraschallbonden

Um den elektrischen Kontakt zwischen dem Supraleiter und der Messelektronik herzustellen, wurde ultraschallunterstütztes Drahtbonden verwendet. Bei dieser Kontaktierungsmethode benutzt man $50\text{ }\mu\text{m}$ dicke Drähte aus Gold, um eine temperaturstabile, niederohmige Verbindung zwischen Bondpads auf dem Supraleiter und einem Substrathalter zu schaffen. Der Halter aus glasfaserverstärktem Kunststoff ist mit Kupferbahnen versehen, von denen aus die Messelektronik mit herkömmlichen Lötten erreicht werden kann. Die Bondpads können bei Bedarf vor dem Bondprozess mit Gold beschichtet werden, falls die Hafteigenschaften des Supraleiters auf seinem Substrat ungenügend sind oder seine Oberfläche zu hart und spröde ist. Beides trifft bei $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ -Schichten auf SrTiO_3 -Substraten zu, weswegen sie mittels Sputtern goldbeschichtet wurden, siehe Abschnitt 3.4. Eine dünne Oxidschicht auf der Oberfläche des Supraleiters kann beim Bondprozess durchstoßen werden, sodass dennoch ein guter elektrischer Kontakt ermöglicht wird.

Der Bondvorgang unterteilt sich in mehrere Schritte: Im ersten Schritt nähert man den durch eine Kapillare im Wedge gefädelten Golddraht der ersten Bondstelle an, die in der Regel auf dem Kupfersteg des Substrathalter gewählt wird, siehe Abbildung 3.7 a). Der Golddraht wird nun von dem Wedge mit einer definierten Kraft in die Kupferoberfläche gedrückt und gleichzeitig per Ultraschallbewegung der Spitze in die Oberfläche verschweißt. Nach dem Bondvorgang wird der Wedge langsam wieder gehoben, wobei der einseitig befestigte Golddraht weiterhin durch die Kapillare gefädelt bleibt. Um eine stabile Verbindung zum Bondpad des Supraleiters zu ermöglichen, wird nun der Golddraht in einem großen Bogen (*Loop*) geführt, siehe Abbildung 3.7 c). Dadurch können mechanische Spannungen vermieden werden, die zum Abreißen des Drahtes führen könnten. Auf dem Bondpad angekommen wird ein zweiter Bondvorgang mittels separat einstellbarer Kraft und Ultraschallintensität durchgeführt. Diese

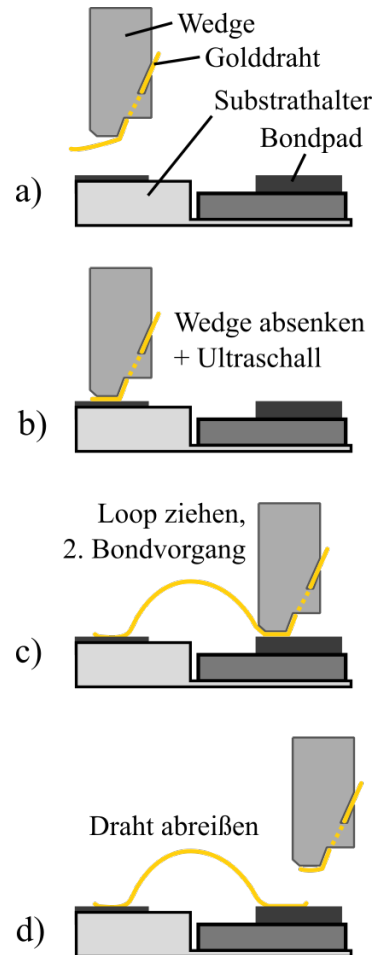


Abb. 3.7: Schema eines Bondvorgangs mit Ultraschallunterstützung

Separierung ist notwendig, um sich den mechanischen Eigenschaften des Materials anpassen zu können, mit dem der Golddraht verbunden werden soll. Nach dem zweiten Bondvorgang wird der Golddraht vor der Kapillare gekappt, sodass die Verbindung unabhängig von der weiteren Wedgebewegung bestehen bleibt.

Messaufbau für Strom-Spannungs-Kennlinien und Mikrowellenmessungen

Die elektrischen Messungen im Temperaturbereich zwischen 4,2 K und Raumtemperatur wurden durch eine Dewaranordnung realisiert. Die untere Grenze dieses Temperaturbereichs ist durch die Siedetemperatur von Helium (^4He) gegeben. In dem unteren Teil eines Helium-Dewars befindet sich verflüssigtes Helium, in dem die Probenkammer bei Normaldruck auf 4,2 K abgekühlt werden kann. Positioniert man die Probenkammer weiter oben im Dewargefäß, so umfließt sie kalter Heliumdampf. Je weiter man die Kammer über der Oberfläche des siedenden Heliums anhebt, desto höher ist die Umgebungstemperatur. Allerdings treten durch Verwirbelungen des Heliumdampfes, thermische Leitung durch den Messstab und andere äußere Einflüsse schwer zu verhindernde Temperaturschwankungen auf. Diese sind einer Temperaturdrift überlagert, die durch das verdunstende Kühlmedium verursacht wird. Um bei unterschiedlichen Temperaturen mit Schrittweiten von einigen zehn Millikelvin stabil messen zu können, ist daher großes experimentelles Geschick erforderlich.

Um die Probe im Dewargefäß positionieren zu können, wurden verschiedene Messstäbe verwendet, die eine elektrische Kontaktierung der Probe in der Probenkammer mit den Messgeräten außerhalb des Gefäßes ermöglichen. Die Messstäbe unterscheiden sich in der Anzahl der möglichen Kontaktierungen und der Möglichkeit, den Einfluss kleiner Magnetfelder und Mikrowellenbestrahlung auf die Probe zu messen. Auch konnten spezielle Stäbe mit internen Filtern benutzt werden, um Messungen in sehr kleinen Strom- und Spannungsbereichen rauscharm aufzunehmen. Eine zusätzlich in den Messkopf eingebaute Kupferspule dient zur Erzeugung von Magnetfeldern bis zu 2 mT parallel zur Probennormalen und damit senkrecht zur Korngrenzenkontaktebene. Die Kontaktierung der Proben erfolgte stets in 4-Punkt-Geometrie über ultraschallunterstützte Drahtbondtechnik und klassische Lötverfahren [119].

Messaufbau für Temperaturen unter 4,2 K und für große Magnetfelder

Messungen bei Temperaturen unterhalb von 4,2 K wurden in einem ^3He -Kryostaten der Marke Heliox von Oxford Instruments durchgeführt. Zusätzlich zu dem ^4He -Bad des Dewars kann in dem Kryostaten ein Unterdruck erzeugt werden, der das ^4He weiter abkühlt. Allerdings können dadurch keine Temperaturen unter 1 K erreicht werden. Um noch tiefere Temperaturbereiche zu erreichen, wird verflüssigtes ^3He durch eine Sorptionspumpe an die Probenkammer gebracht. Durch Druckverringerung des ^3He -Bades sind Temperaturen bis 300 mK zu erreichen. Dabei werden laut Herstellerangaben Kühlleistungen von $250\text{ }\mu\text{W}$ bei 400 mK erreicht [120]. Diese Kühlleistung ermöglicht bis zu dreistündige Messungen mit geringer Wärmeentwicklung. Eine Spule im Gehäuse des Kryostaten ermöglicht außerdem Messungen in einem Magnetfeld von bis zu 5 T ohne zusätzlichen Wärmeeintrag.

Kapitel 4

Grundlegende Untersuchungen arsenfreier Supraleiter

4.1 Molekularstrahlepitaxie von LaPd_xSb_2

Zur Herstellung von LaPd_xSb_2 wurden Elektronenkanonen verwendet, die Molekularstrahlen aus den drei metallischen Targets La, Pd und Sb erzeugen. Die Strahlen werden in der Ultrahochvakuumkammer mit einem Restdruck von 10^{-6} Pa simultan auf die einkristallinen MgO-Substrate gerichtet und sorgen für das Schichtwachstum, das *in situ* mittels RHEED überwacht wird. Nach der thermischen Reinigung der Substrate bei 800°C wird die Deposition bei Temperaturen zwischen 440°C und 520°C durchgeführt und bei einer nominellen Schichtdicke von 30 nm beendet. Setzt man tiefere Temperaturen ein, bilden sich polykristalline Schichten, während höhere Temperaturen zu einem Antimonmangel führen [48]. Die für die Sprungtemperatur optimierte Stöchiometrie beinhaltet ein Pd-Defizit von $1 - x = 0,2$ bis $0,4$. An den Rändern dieses supraleitenden Plateaus im Phasendiagramm verringern sich sowohl Sprungtemperatur als auch Kristallinität rapide [48]. Nach dem MBE-Vorgang wurden voneinander getrennte Silberstege zur elektrischen Ankontaktierung auf die Oberfläche des Supraleiters aufgedampft.

4.2 Elektrische Messungen an LaPd_xSb_2 -Schichten

Mittels elektrischer Messungen an einkristallinen LaPd_xSb_2 -Dünnschichten soll die Eignung arsenfreier Pniktidverbindungen untersucht werden. Durch die geringe kritische Temperatur von unter 3 K wurden die Messungen in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischermessstab aufgenommen, in dem die Probenkammer auf bis zu 300 mK

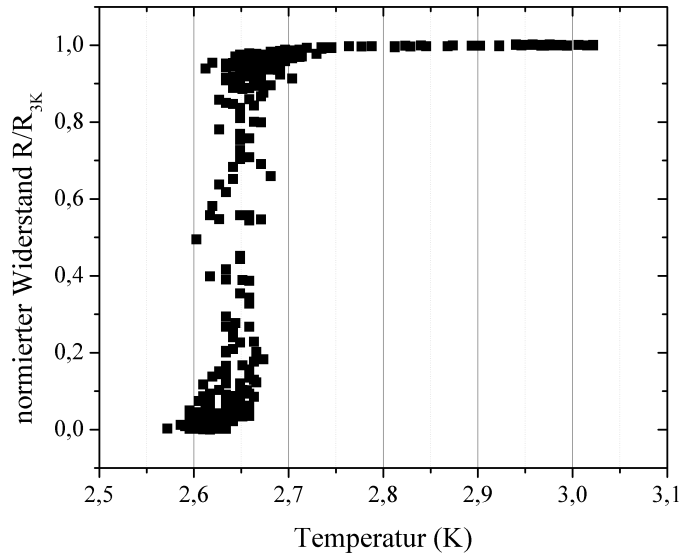


Abb. 4.1: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands einer unprozessierten Schicht LaPd_xSb_2 . Die Messung wurde mehrfach wiederholt, um Einflüsse der Temperaturerhöhung beziehungsweise -verringern zu minimieren. Gemessen wurde in 4-Kontakt-Geometrie mit einem Messstrom von $10 \mu\text{A}$.

abgekühlt werden kann, siehe Abschnitt 3.7. In Abbildung 4.1 ist der elektrische Widerstand der unprozessierten Schicht über der Temperatur in der Probenkammer aufgetragen. Da diese Temperatur aufbaubedingt nicht exakt konstant gehalten oder kleinschrittig variiert werden kann, wurden mehrere Messungen, sowohl von hohen zu tiefen Temperaturen als auch umgekehrt, durchgeführt und hier dargestellt. So kann der Einfluss einer durch den Messaufbau systematischen Temperaturverschiebung verringert werden. Trotz dieser Quelle für Abweichungen lässt sich ein scharfer Übergang in den supraleitenden Zustand um 2,65 K beobachten. Die Breite des Übergangs beträgt 0,07 K, wobei eine Fußstruktur nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden kann.

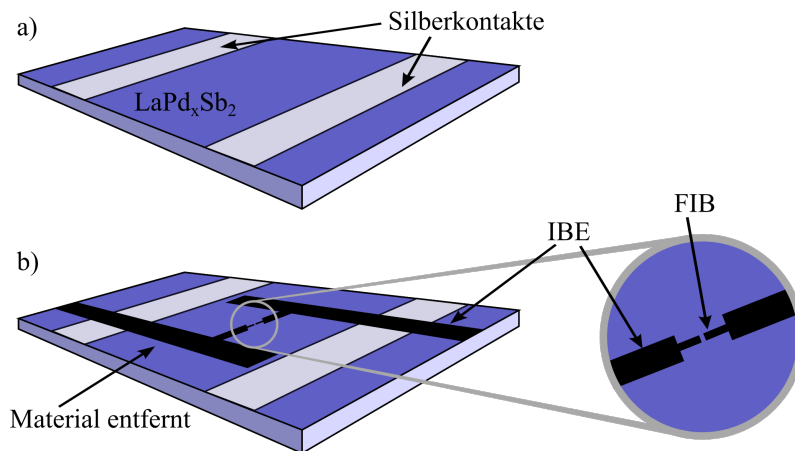


Abb. 4.2: a) Schematische Darstellung einer LaPd_xSb_2 -Probe mit Silberstegen zur besseren Kontaktierbarkeit. b) Strukturierte Probe zur elektrischen Vermessung. Breite schwarze Rechtecke (*IBE*) deuten Bereiche an, in denen die Schicht großflächig mittels Ionenstrahlätzen entfernt wurde. Die dünnen Stege (*FIB*), die in der Mitte der Probe und in der Vergrößerungslinse zu sehen sind, deuten die weitere Entfernung von supraleitendem Material mittels fokussiertem Ionenstrahl an, siehe Abbildung 4.5.

Zur Bestimmung der kritischen Stromdichte j_c der Schicht wurde diese durch Ionenstrahlätzen strukturiert. Dabei konnte nicht auf fotolithografische Prozesse zurückgegriffen werden, da das Material eine Sensibilität gegen Chemikalien zeigt, die in der Fotolithografie unerlässlich sind. Stattdessen wurde eine Schattenmaske angefertigt, durch die Schlitzte in die Oberfläche des arsenfreien Supraleiters geätzt werden konnten, die als dicke schwarze Linien in Abbildung 4.2 b) zu sehen sind. Sie sind so angeordnet, dass in 4-Punkt-Geometrie über den Brückenbereich in der Mitte der Proben gemessen werden kann. Dadurch lassen sich Störeinflüsse der Schicht außerhalb der zu untersuchenden Region in der Mitte der Proben unterdrücken. Der Querschnitt der daraus entstehenden Brückenstruktur ist durch Schichtdicke und Brückenbreite, also dem Abstand zweier Schlitzte, definiert. Dieser beträgt ungefähr $400\text{ }\mu\text{m}$, wobei die Kanten durch die Nutzung der Schattenmaske abgerundet sind.

Abbildung 4.3 zeigt Strom-Spannungs-Kennlinien bei drei unterschiedlichen Temperaturen. Unterhalb der Sprungtemperatur bilden sich deutlich hysteretische Kennlinien aus. Erhöht man den Strom etwa bei der schwarzen Kennlinie ($0,38\text{ K}$), so springt die Kennlinie beim Wert $I_{c,1}$ auf einen Spannungswert verschieden von 0 mV , der auf der Rücklaufkurve liegt. Dieser Rücklaufkurve folgt die Messung, wenn man den Strom von hohen Werten $|I| > 3\text{ mA}$ kommend verringert. Sie ist gekrümmt, was auf Bewegung der magnetischen Flusswirbel hindeutet. Der Kurvenanstieg ist bei den höchsten gemessenen Strömen noch weit kleiner als der Anstieg der Kurve im normalleitenden Zustand (bei $2,93\text{ K}$), ihr differentieller Widerstand hat also an den Grenzen des Messintervalls, hier $\pm 5\text{ mV}$, den Normalleitungswiderstand des Supraleiters R_N noch nicht erreicht, wird sich diesem laut Theorie bei hohen Strömen aber annähern, siehe Abschnitt 2.4.3.

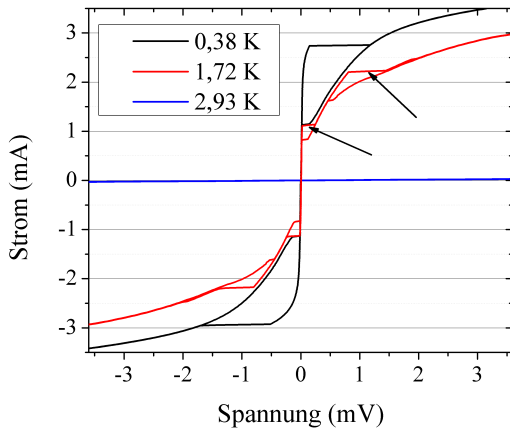


Abb. 4.3: Strom-Spannungs-Kennlinien einer durch eine Schattenmaske präparierte Brücke bei unterschiedlichen Temperaturen. Am Beispiel der mittleren Kurve sind die beiden Stromsprünge $I_{c,1}$ und $I_{c,2}$ markiert.

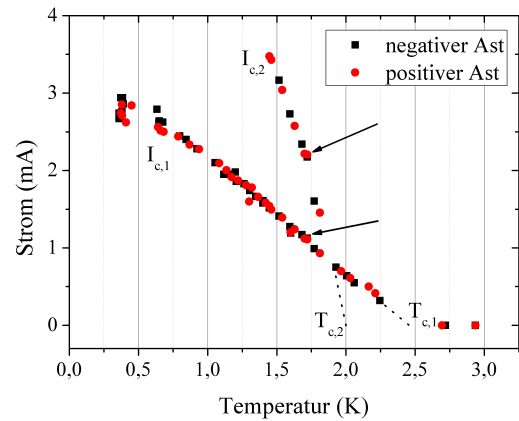


Abb. 4.4: Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms und der Stromposition des zweiten Knickes. Die Pfeile zeigen auf die Messpunkte, die in Abbildung 4.3 ebenfalls mit Pfeilen markiert wurden.

Messungen bei solche hohen Strömen konnten nicht realisiert werden, da der Wärmeeintrag des Stromflusses im Bauteil und den Zuleitungen die Kühlleistung überschreitet und dadurch die Temperatur in der Probenkammer ansteigen lässt.

Bei Kennlinien im Temperaturbereich zwischen 1,4 K und 1,8 K ist außerdem noch ein zweiter Sprung bei einem höherem Strom $I_{c,2}$ zu beobachten: Aus der gekrümmten Rücklaufkurve heraus springt die Spannung ein weiteres Mal in eine Kurve noch steileren Anstiegs. Dieses Verhalten lässt sich durch eine Reihenschaltung zweier Kontakte mit unterschiedlichen kritischen Strömen erklären. Wird der kritische Strom des ersten Josephsonkontakts $I_{c,1}$ überschritten, geht er in den widerstandsbehafteten Zustand des Flussfließens über, sodass die Kurve entlang der Rücklaufkurve des ersten Josephsonkontakts verläuft. Erhöht man den Strom weiter, springt die Spannung bei $I_{c,2}$, der kritischen Stromstärke des zweiten Josephsonkontakts in den Ast, der aus der Summe der flux-flow-Widerstände beider Josephsonkontakte zusammengesetzt ist. Durch die Limitierung der Strommessung im Messaufbau kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich weitere Josephsonkontakte in Reihe zu den beiden genannten befinden. Ebenso konnte aufgrund dieser Limitierung der Übergang des zweiten Josephsonkontakts in den Flussfließen-Zustand bei Temperaturen unter 1,5 K nicht untersucht werden. In Abbildung 4.4 sind die kritischen Stromstärken der beiden vermeintlichen Josephsonkontakte über der Temperatur aufgetragen. Aus den Anstiegen der beiden Kurven kann man ablesen, dass der zweite Josephsonkontakt eine leicht verringerte kritische Temperatur gegenüber dem ersten aufweist.

4.3 Messungen an LaPd_xSb_2 -Mikrobrücken

Um den Einfluss von Netzwerken mehrerer Josephsonkontakte so gering wie möglich zu halten, wurden die durch die Schattenmaske durchprozessierten Stege weiter verjüngt. Mittels fokussiertem Ionenstrahl wurden gezielt dünne Gräben aus der Supraleiterschicht ausgehoben, die an den Schattenmaskenschlitzen ansetzen. So konnten Mikrobrücken von weniger als $1,7\,\mu\text{m}$ Breite realisiert werden, wie in Abbildung 4.5 gezeigt. Darin ist auch zu sehen, dass die Behandlung mit dem fokussierten Ionenstrahl deutliche Unregelmäßigkeiten an den Rändern des Steges hervorruft. Diese Degradation an der Grenzfläche von Ionenstrahlbehandelter Schicht zu unbehandelter Schicht könnte zur weiteren Querschnittsverminderung beitragen, insofern die Randbereiche über schlechtere beziehungsweise keine supraleitenden Eigenschaften verfügen. Durch die planmäßige Verringerung des Kontaktquerschnitts konnte der Wert der kritischen Stromdichte auf $1,5 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$ bestimmt werden. Geht man davon aus, dass die Randstörungen nicht supraleitend sind, entspricht der kritische

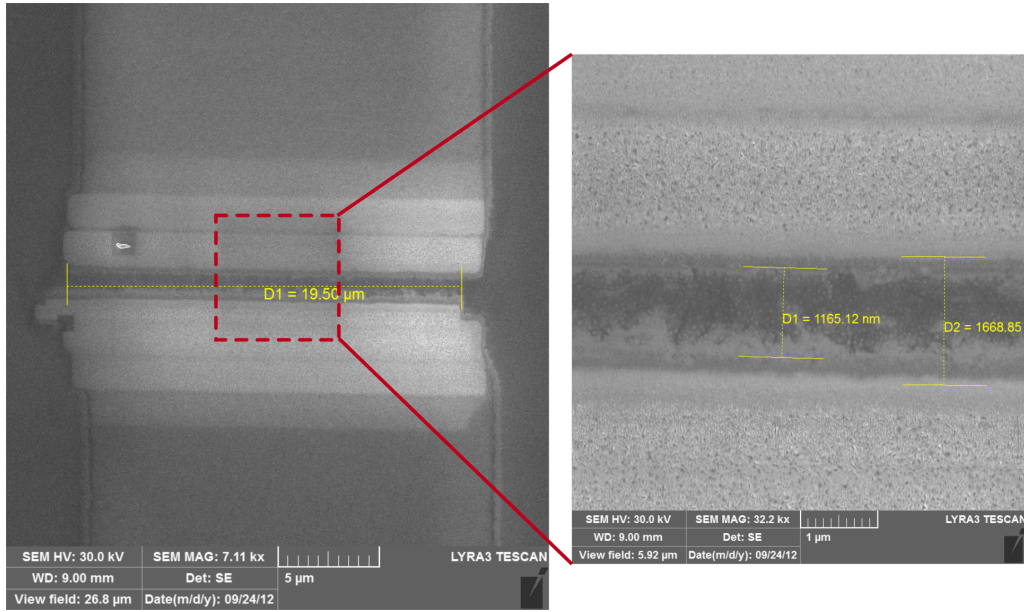


Abb. 4.5: Aufnahme einer durch fokussierten Ionenstrahl verjüngten Mikrobrücke mittels Rasterelektronenmikroskop. Dunkelgraue Bereiche an den linken und rechten Bildrändern der großen Abbildung und in der Mitte der kleinen Abbildung zeigen ungestörtes Supraleitermaterial. Die rechteckigen Formen im großen Bild verdeutlichen den Verlauf der Ionenstrahlpräparation.

Strom einer Stromdichte von bis zu $5 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$. Neben der kritischen Stromdichte wurde durch die Präparation auch die kritische Temperatur der Mikrobrücke verringert, sodass das Brückenmaterial nun oberhalb von 1,38 K seine supraleitenden Eigenschaften verliert, siehe Abbildung 4.7. Kurzzeitig applizierte Magnetfelder von bis zu 2 mT reichten bereits aus, um die Strom-Spannungs-Kennlinie ohmsch werden zu lassen. Eine detaillierte Magnetfeldabhängigkeit konnte allerdings nicht aufgenommen werden, da die Magnetfeldspule schon bei 0,2 mT soviel Wärme erzeugt, dass die Messumgebung nicht auf einer konstanten Temperatur von 360 mK gehalten werden kann.

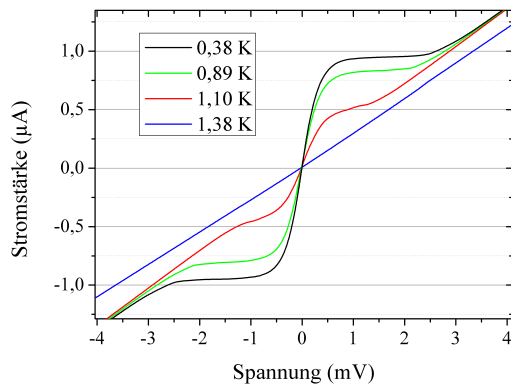


Abb. 4.6: Strom-Spannungs-Kennlinien der in Abbildung 4.5 gezeigten, durch FIB verjüngten Mikrobrücke.

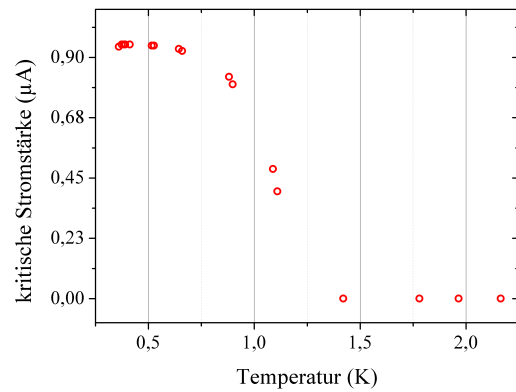


Abb. 4.7: Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms der Kennlinien aus Abbildung 4.6.

Die Natur der diskutierten Josephsonkontakte könnten natürliche Korngrenzen sein, die sich entlang der Messbrücke befinden. Solche wachstumsbedingten Korngrenzen sind bezüglich ihrer strukturellen Eigenschaften nur schwer vorhersehbar und reproduzierbar. Um eine systematische Untersuchung vorzunehmen, wird in den folgenden Kapiteln die Präparation von Korngrenzenkontakten auf Bikristallsubstraten gezeigt. Diese Untersuchungen werden allerdings nicht bei dem hier untersuchten arsenfreien Supraleiter LaPd_xSb_2 durchgeführt, da seine geringe kritische Temperatur und Stromtragfähigkeit unattraktiv für Anwendungen sind.

Kapitel 5

Herstellung der Korngrenzenkontakte

Die Präparation von dünnen Schichten eisenbasierter Supraleiter ist eine anspruchsvolle Aufgabe, deren Optimierung Gegenstand der aktuellen Forschung ist. Das schließt die Suche nach idealen Wachstumsparametern ebenso wie die Untersuchung des Zusammenspiels von mechanischer Spannung und Dotierung ein. Damit geht eine starke Substratabhängigkeit einher, die dazu führen kann, dass nominell identische Schichten auf verschiedenen Substratmaterialien unterschiedliche Eigenschaften ausbilden. Für die Dünnschichtstrukturierung übliche Methoden sind teilweise nicht anwendbar, da einige Materialien mit der Umgebungsluft und fotolithografischen Chemikalien reagieren und bei anderen der Verlauf der Korngrenze nicht sichtbar ist. In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse des Optimierungsprozesses der Herstellung von Korngrenzenkontakten unterschiedlicher Materialien dargestellt werden.

5.1 Deposition von $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$

SrTiO_3 hat sich als vielversprechendes Substratmaterial für supraleitende Schichten aus $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ herausgestellt [32, 121]. Um ein epitaktisches Wachstum der Pniktidschicht auf diesem Substrat zu erreichen, ist das Deponieren einer Pufferschicht vonnöten. Hierzu wird nach der Reinigung des Substrats ein MgAl_2O_4 -Spinell bei 700°C durch einen gepulsten Excimerlaser deponiert. Diese Pufferschicht kann dank der geringen Gitterfehlانpassung zum Substratmaterial epitaktisch aufgebracht werden. Die RHEED-Aufnahme in Abbildung 5.1 a) deutet auf kristallines Lagenwachstum hin. Nachdem das Substrat abgekühlt ist, wird Eisen in Vakuumfolge mit der gleichen Methode abgeschieden. Durch Tempern bei 750°C richtet sich das Eisen mit um 45° gedrehten Einheitszellen auf dem Spinell aus [122]. Das kristalline Eisen bildet nun die Basis für die Abscheidung des eisenbasierten Supraleiters $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [121], der wiederum um 45° gedreht aufwächst.

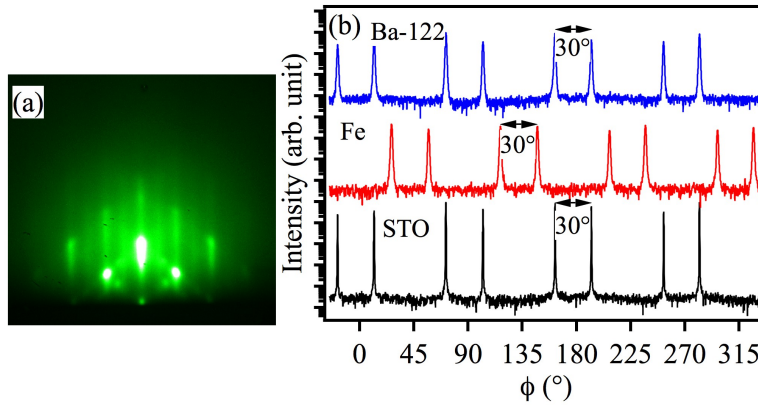


Abb. 5.1: (a) RHEED-Aufnahme einer MgAl_2O_4 -Schicht auf einem monokristallinen SrTiO_3 -Substrat. (b) Phi-scans der $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ - und Fe-Schichten auf einem bikristallinen SrTiO_3 -Substrat mit 30° Drehwinkel. Abbildung aus Schmidt et al. [12].

Beide Drehungen kann man gut anhand des ϕ -scans nachvollziehen, der in Abbildung 5.1 b) gezeigt ist. In der untersten, mit *STO* gekennzeichneten Intensitätsverteilung sieht man eine um 30° versetzte Doppelspitze, die den Bikristallwinkel repräsentiert. Diese Struktur wiederholt sich im vollen Winkelbereich insgesamt vier mal. Die Doppelspitzen der zweiten, mit *Fe* bezeichneten, Verteilung sind im Vergleich dazu um jeweils 45° verschoben, weisen aber davon abgesehen dieselbe Struktur auf. Diese Verschiebung wird durch die oben erwähnte Verdrehung der Einheitszellen des Eisens zu dem Substratmaterial verursacht. Die Verdrehung entlang der Korngrenze der Eisenschicht entspricht dennoch dem Versetzungswinkel von 30° , was durch die Doppelspitzen gezeigt wird. Auch in der tatsächlichen Supraleiterschicht, deren Intensitätsverteilung mit *Ba-122* markiert ist, ist diese Doppelspitzenstruktur wiederzufinden. Der Korngrenzenwinkel des Substrats konnte also auf die darüberliegende Schicht übertragen werden. Die erneute Drehung der $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ -Einheitszelle gegenüber der darunterliegenden Eisenschicht führt dazu, dass der Supraleiter nun wieder deckungsgleich zum Substrat ausgerichtet ist. Eine Drehung um 90° hat aufgrund der Vertauschbarkeit der *a*- und *b*-Achse keine Auswirkungen.

Das für diese Arbeit verwendete zylindrische Target für die gepulste Laserabscheidung bestand aus $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,92}\text{Co}_{0,08})_2\text{As}_2$. Es wurde aus den pulverigen Präkursoren Fe_2As , Co_2As und BaAs synthetisiert. Die hohe Energie, die der KrF-Excimerlaser in 25 ns-Pulsen in das Target einträgt, führt zum schnellen Herausschlagen und Ionisieren des Materials [123]. Um Reaktionen der Oberfläche mit der umgebenden Luft und den zur Präparation der Korngrenzenkontakten verwendeten Chemikalien zu verhindern, wurde teilweise eine Goldschicht per Kathodenzerstäubung aufgebracht, die im oberen Bereich der Abbildung 5.2 als dunkle Schicht zu sehen ist.

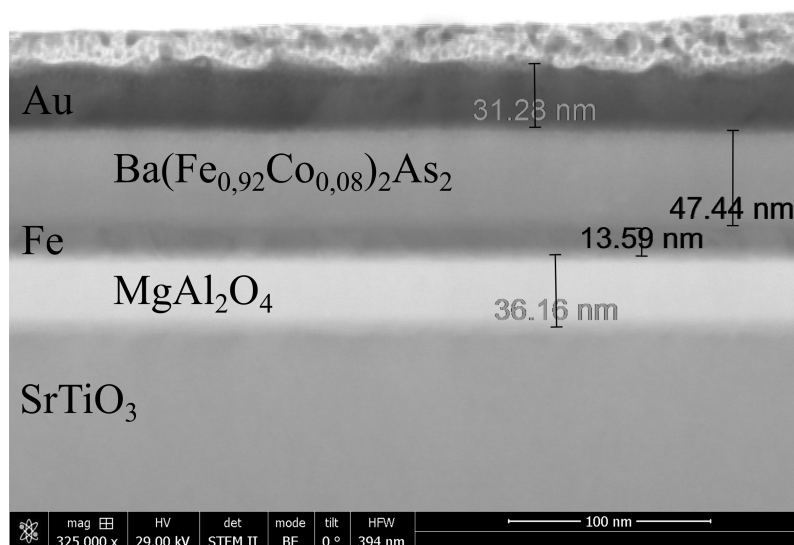


Abb. 5.2: Transmissionselektronische Mikroskopaufnahme eines Schichtstapels aus MgAl_2O_4 , Fe, $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ und Au auf einem SrTiO_3 -Substrat. Der Querschnitt wurde mit fokussiertem Ionenstrahl präpariert.

5.2 Molekularstrahlabscheidung von $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$

Um eine systematische Untersuchung von mit Fluor dotiertem NdFeAsO zu ermöglichen, wurden MgO -Bikristallsubstrate mit verschiedenen Korngrenzenwinkeln beschichtet. Darüber hinaus wurden einkristalline MgO -Substrate verwendet, um erstens auf sie zurückgreifen zu können, falls weitere Prozessoptimierungen nötig werden, und um zweitens Experimente durchführen zu können, die unabhängig von der Korngrenze sind. Hierbei standen neben Hochmagnetfeldmessungen [124] teils invasive Untersuchungen der Kristallstruktur im Vordergrund, wie etwa die Bestimmung der Schichtzusammensetzung und ihrer Ätzraten.

Zur Herstellung dieses Pniktid-supraleiters der 1111-Klasse kam die in Abschnitt 3.2 eingeführte Molekularstrahlepitaxie zum Einsatz. Der vorangegangene Optimierungsprozess des Schichtwachstums von $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ ermöglichte es, Dünnschichten hoher Qualität herzustellen [125]. Wie in Absatz 2.2.3 erläutert, ist der Einbau des Dotanden Fluor technologisch anspruchsvoll. Da die direkte Deposition von $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ keine Schichten mit zufriedenstellender Homogenität hervorbrachte, kam eine zweistufige Abscheidungsvariante zum Einsatz. Hierzu wird eine Fluoridschicht auf die undotierte Mutterverbindung NdFeAsO abgeschieden, die den Dotanden bereitstellt, wie in Abbildung 5.3 dargestellt.

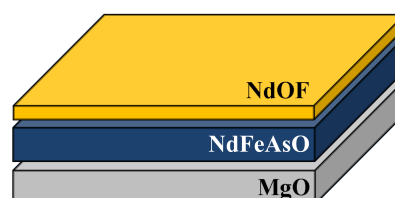


Abb. 5.3: Nach der NdFeAsO -Schicht (blau) wird eine NdOF -Schicht abgeschieden, die *in situ* für die Fluor-Dotierung sorgt.

Bis zu drei MgO-Substrate können gleichzeitig auf dem Manipulator befestigt und kopfüber in die Vakuumkammer eingeschleust werden, um sie nacheinander beschichten zu können. Die Substrate werden ebenso wie die vier Knudsenzellen ausgeheizt, um Verunreinigungen zu vermeiden. Die Zellen werden dazu mit einer flachen Temperaturrampe von $\leq 18 \text{ K/min}$ auf die Zieltemperatur von 400°C (100°C für As) erhöht. Währenddessen wird die Depositionskammer mittels Sublimationspumpe und Flüssigstickstoffkühlung bis zu einem Zieldruck von unter $10^{-6} \text{ Pa} = 7,5 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$ evakuiert. Die Sublimationspumpe wird später während des Abscheidungs Vorgangs wieder ausgeschaltet. Die Knudsenzellen werden nun auf die jeweiligen Zieltemperaturen gebracht: Fe auf 700°C , Ga auf 500°C , NdF_3 auf 600°C und As auf 200°C . Gallium wird hierbei als Gettermaterial für das in NdF_3 gebundene Fluor verwendet, da sonst ein Fluorüberschuss entsteht. Strukturelle Untersuchungen haben gezeigt, dass in diesem Schritt weder signifikante Mengen Gallium noch Fluor in die Schicht eingebaut werden.

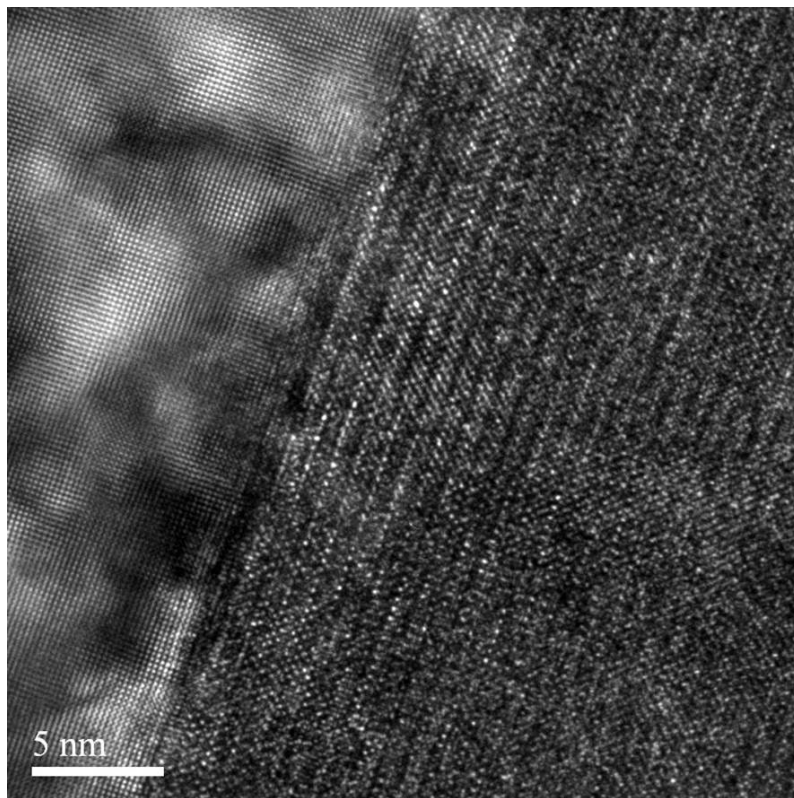


Abb. 5.4: Transmissionselektronische Mikroskopaufnahme von $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ (rechts) auf einem MgO-Substrat (links).

Das Substrat wird für das Wachstum der undotierten Mutterphase NdOFeAs langsam auf 800°C erhitzt und bei dieser Temperatur für 30 min erneut ausgeheizt. Im O_2 -Gasfluss werden die heißen Knudsenzellen geöffnet und wachsen nun mit etwa 100 nm/Stunde die Schicht auf das sich drehende Substrat auf, bis eine nominelle Schichtdicke von 150 nm erreicht ist. Während des gesamten Abscheidungsprozesses werden Oberflächenreflexe von hochenergetischen Elektronen aufgenommen

(RHEED), womit das epitaktische Lagenwachstum überwacht werden kann, siehe Abbildung 5.5 a). Dabei sind im ersten Bild zunächst viele senkrechte und diagonale Linien und Laue-Ringe zu sehen, die die gute Kristallinität des Substrates repräsentieren. Schon wenige Sekunden nach Start der NdOFeAs -Abscheidung ändert sich das Bild zu dem darunter gezeigten: Vertikale Linien erlauben den Rückschluss, dass ein flächiges Anwachsen der Schicht vorherrscht. Die Ausbildung punktförmiger Helligkeitsmaxima innerhalb dieser Linien würde beispielsweise auf ein nicht glattes Inselwachstum hindeuten.

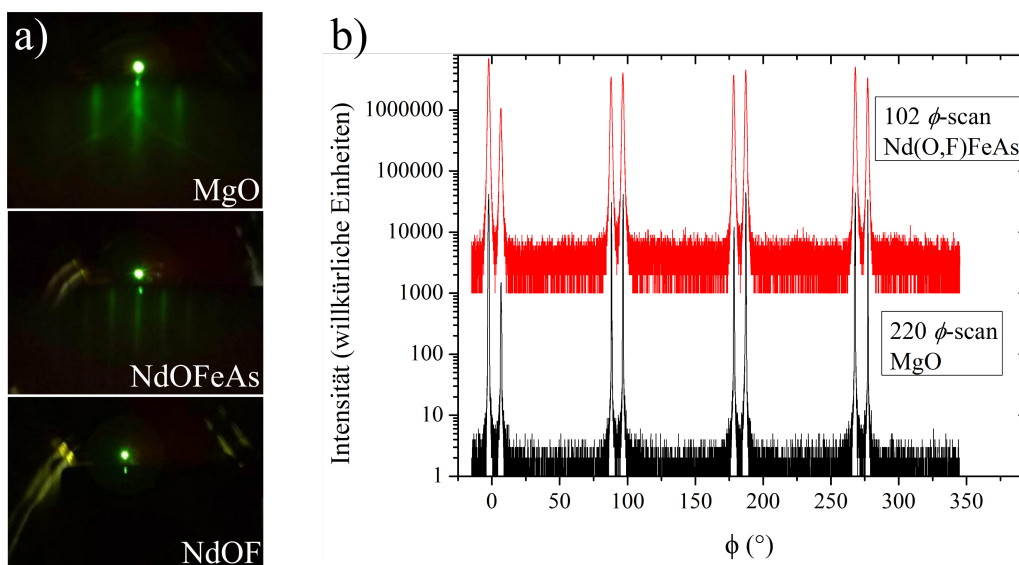


Abb. 5.5: (a) RHEED-Aufnahmen von oben nach unten: Substrat, Mutterschicht während der Abscheidung, Deckschicht. (b) ϕ -scan des Substrats und der fertigen Schicht $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$.

Der zweite Beschichtungsschritt wird bei einer Substrattemperatur von 600°C durchgeführt. Die Fluoridschicht NdOF wird abgeschieden, indem diejenigen Knudsenzellen geschlossen werden, die Gallium, Eisen und Arsen beinhalten. Die NdF_3 -Zelle bleibt geöffnet und bildet die gewünschte Schicht im Sauerstofffluss. Durch die hohe Temperatur diffundiert das stöchiometrisch überschüssige Fluor in die darunterliegende Mutterschicht ein. Bei einer Abscheidedauer von 90 min für die Mutterschicht und 30 min für die Fluoridschicht ist eine nahezu homogene Fluor-dotierung zu erwarten, die $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ -Schichten mit guten supraleitenden Eigenschaften erzeugt [125]. Die Epitaxie der Schicht wurde mithilfe von Röntgenbeugungsexperimenten in *in plane*-Geometrie überprüft. In Abbildung 5.5 b) sieht man den ϕ -scan der Supraleiterschicht und des Substrats. Man kann die doppelten Maxima erkennen, deren Abstand dem Bikristallwinkel von 9° entspricht, jedoch keine Rotation zwischen Substrat und Schicht, wie es bei der Eisenpufferschicht im $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ der Fall war, vergleiche Abbildung 5.1.

Das Reflexbild der hochenergetischen Elektronen in Abbildung 5.5 a) verändert sich während der NdOF -Abscheidung deutlich. Anstelle der Linien während des

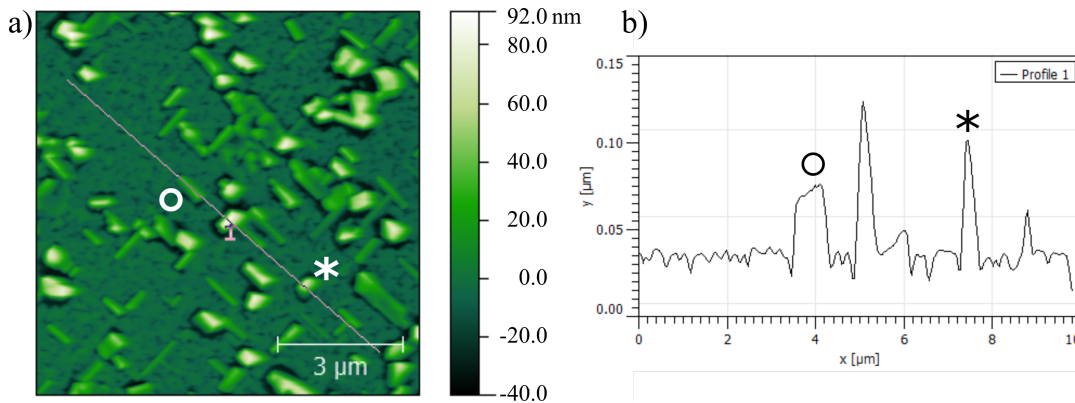


Abb. 5.6: a) Aufnahme der Oberfläche eines NdFeAsO/NdOF-Schichtstapels mittels Rasterkraftmikroskop. b) Höhenlinie entlang des eingezeichneten Pfades. Zwei markante Besonderheiten der AFM-Aufnahme sind der jeweiligen Position der Höhenlinie mit Kreis beziehungsweise Asterisk zugeordnet.

NdFeAsO-Wachstums treten nun aneinandergereihte Punkte auf, die nur noch einen sehr kleinen Bereich des RHEED-Schirms ausfüllen. Dies deutet auf ein unebenes Wachstum der Deckschicht hin. Die Rasterkraftmikroskopaufnahme in Abbildung 5.6 zeigt die tatsächliche Oberflächenstruktur eines Schichtstapels aus NdFeAsO und NdOF. Die nominellen Schichtdicken betragen 150 nm für die Grundschicht und 50 nm für die Dotandenschicht. Inhomogenitäten im Submikrometerbereich sind als hell eingefärbte Flächen erkennbar. Sie ragen teilweise über 90 nm über die Schichtoberfläche hinaus. Die während des Herstellungsprozesses beobachtete Veränderung des RHEED-Beugungsmusters bei Beginn der NdOF-Abscheidung deutet darauf hin, dass es sich bei den hier beobachteten Inseln um NdOF handelt, das sich nicht mit der darunterliegenden Mutterschicht NdFeAsO verbunden hat.

Um diese Vermutung zu überprüfen wurden Ätzexperimente vorgenommen, die darauf abzielten, die Inseln abzutragen. So kann aus dem Vergleich der Zusammensetzungen vor und nach dem Ätzvorgang abgeleitet werden, welches Material oberflächennah und somit auch in den Inseln vorherrscht. Nachdem die Ätzrate in gesonderten Experimenten an Schichten auf einkristallinen Substraten bestimmt wurde (siehe Anhang), konnten die per Rasterkraftmikroskopie entdeckten Inseln abgetragen werden. Da es sich beim Ionenstrahlätzen, wie in Abschnitt 3.6 erklärt, um ein flächiges Subtraktionsverfahren handelt, wurden neben den herausragenden Inseln auch die oberen Schichten zwischen den Inseln abgetragen.

Um Klarheit über ihre Zusammensetzung zu erlangen wurden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt, deren Methodik in Abschnitt 3.3 vorgestellt wurden. In dem Röntgenbeugungsprofil in Abbildung 5.7 kann man einen Rückgang der Höhe der lokalen Maxima erkennen, die NdOF zugeordnet werden kann (grau unterlegt, zum Beispiel bei $2\theta = 16^\circ$). Dies ist ein Indiz dafür, dass sich die NdOF-Phase vor allem nahe der Oberfläche befindet. Das heißt allerdings nicht, dass der

Diffusionsprozess nicht funktioniert. Analysen von Querschnitten des Schichtstapels mittels Augerelektronenspektroskopie zeigen eine nahezu homogene Fluorverteilung innerhalb der $\text{NdFeAs}(\text{O,F})$ -Schicht [125, 126].

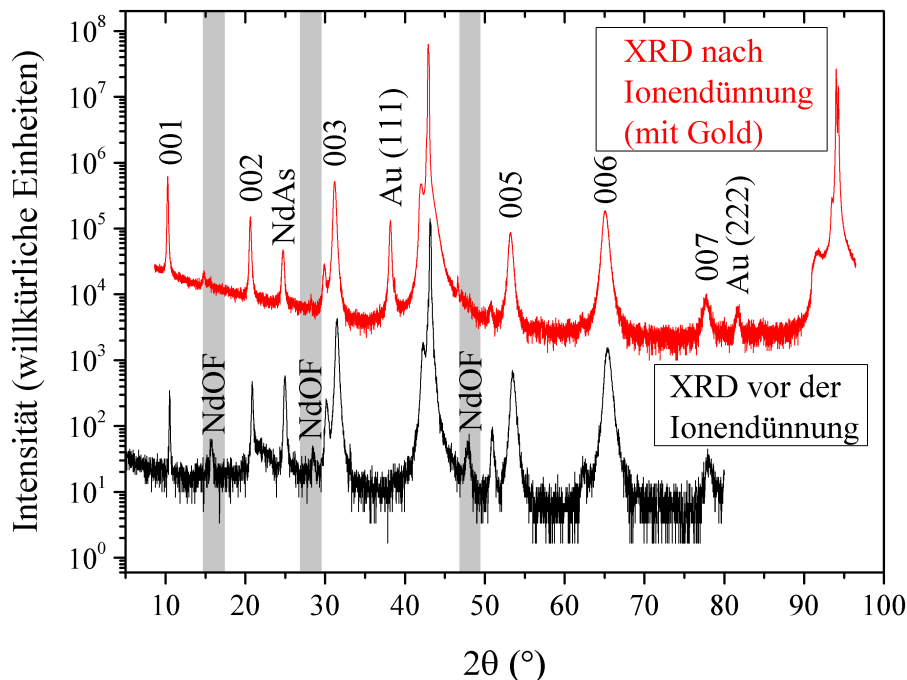


Abb. 5.7: Out-of-plane XRD-Profil des kompletten $\text{NdFeAsO}/\text{NdOF}$ -Schichtstapels (unten, schwarz). Die Maxima entsprechen den $(00l)$ -Reflektionen von $\text{NdFeAs}(\text{O,F})$ beziehungsweise anderen stöchiometrisch genannten Phasen. Dieselbe Untersuchung, nachdem die Oberfläche per IBE abgetragen wurde, ist darüber in rot dargestellt.

5.3 Molekularstrahlabscheidung von $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$

Die Methode Molekularstrahlepitaxie wurde ebenfalls zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten dünnen Schichten aus phosphordotiertem BaFe_2As_2 benutzt. Alternativ kann die Verbindung auch mittels gepulster Laserdeposition abgeschieden werden, wobei jedoch eine geringere kritische Stromdichte erreicht wird [127] als bei der hier vorgestellten Molekularstrahldeposition [128].

Für die Synthese von $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ wurden Feststoffquellen der Elemente Barium, Eisen und Arsen nebst einer Knudsenzelle mit Galliumphosphid (GaP) verwendet. Die letztgenannte Zelle ist mit einer Abdeckung versehen, die das bei hohen Temperaturen separierte Gallium bindet, sodass ein Ga-freier P_2 -Fluss in den Probenraum vordringen kann [129]. Der Phosphorgehalt der Verbindung $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ kann dabei sensitiv durch den Phosphorfluss eingestellt werden und ist nahezu unabhängig vom Fluss des Arsens [37], das in der molekularen Form As_4 freigesetzt wird. Die Abscheidung zeigt eine starke Abhängigkeit von der Substrattemperatur. So führen

vom Optimum (780°C) abweichende Temperaturen zu polykristallinem Wachstum, was Schichten mit geringeren kritischen Temperaturen zur Folge hat.

Die Verwendung unterschiedlicher Substratmaterialien führt zu verschiedenen mechanischen Verspannungen des Supraleitermaterials. Kawaguchi et al. [37] berichteten, dass die optimale Dotierung von dem Grad dieser Verspannungen abhängig ist. So ergeben sich vom Substratmaterial abhängige Phasendiagramme. Für diese Arbeit wurden einkristalline und bikristalline Substrate aus $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0,7}$ (kurz *LSAT*), verwendet. Die für die Sprungtemperatur optimierte Dotierkonzentration beträgt $x = 0,34$.

5.4 Messdesign

Zur Charakterisierung einzelner Korngrenzenkontakte wurden Brückenstrukturen verwendet, die in den Abbildungen 5.8 und 5.9 gezeigt werden. Diese Brückenstrukturen wurden mit den fotolithografischen Methoden, die in Abschnitt 3.5 vorgestellt wurden, auf die Pniktidschichten übertragen. Dabei wurden verschiedene Maskendesigns verwendet, die sich in Breite und Anordnung der Mikrobrücken unterscheiden.

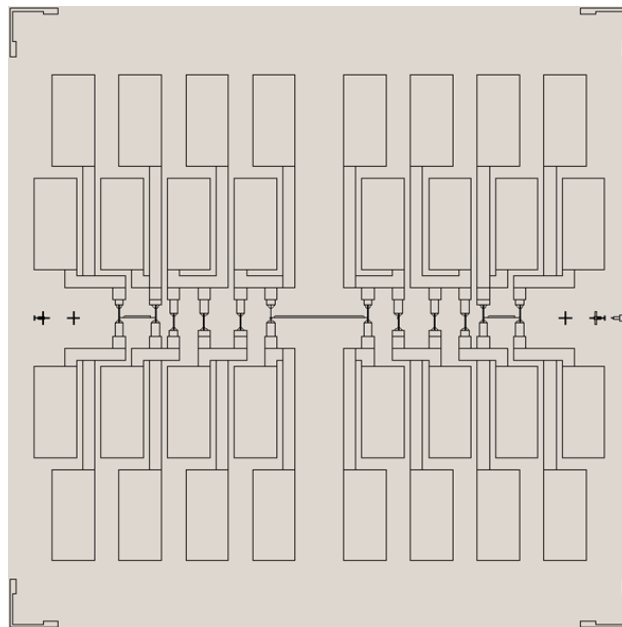


Abb. 5.8: Fotolithografiemaske mit kurzen Brückenstrukturen.

Eine zu meisternde Herausforderung ist die Unterscheidbarkeit von reinen Schichteffekten und Effekten, die durch die künstliche Korngrenze hervorgerufen werden. Hierzu wurden in der Maske in Abbildung 5.9 Bereiche fern der Korngrenze geschaffen, in die eine weitere Mikrobrückenstruktur eingebettet, die sich separat

kontaktieren lässt. Allerdings ist diese Struktur geometrisch bedingt um 90° im Vergleich zu den Brücken über die Korngrenze gedreht, wie am oberen und unteren Rand der Zeichnung zu sehen ist. Es kann allerdings zu Abweichungen in der Vergleichbarkeit kommen, wenn die Schicht inhomogen gewachsen wurde und in den Randbereichen andere Eigenschaften aufweist als nahe der Korngrenze.

Die zweite Herausforderung ist die schlechte Sichtbarkeit der Korngrenzen im Belichtermikroskop, unter dem die auf wenige Mikrometer genaue Ausrichtung der Masken vorgenommen werden muss. Insbesondere sind Korngrenzen mit kleinen Anpassungswinkel unsichtbar, wodurch es unmöglich ist, diese Ausrichtung vorzunehmen. Eine externe Markierung der Korngrenze mithilfe eines Polarisationsmikroskops führte nur zu Ergebnissen weit oberhalb der Toleranz von wenigen Mikrometern. Um dieses Problem zu lösen, wurden die Brücken auf der Maske in Abbildung 5.9 deutlich in die Länge gezogen. Die Brückenbreiten mussten allerdings angehoben werden, da es sonst zur Ablösung einzelner Brücken und Brückenteile kommen kann. Auf solch lange Strukturen wird normalerweise verzichtet, da neben der Ablösungsgefahr die Schichtqualität und Schichthomogenität eine noch größere Rolle spielen als bei kurzen Strukturen.

In derselben Fotolithografiemaske sind außerdem Strukturen vorgesehen, die auf der gesamten Länge der Brücke supraleitende Ringe bilden. Überquert einer dieser Ringe die Korngrenze, kann bei geeigneter Breite des Rings ein supraleitendes Quanteninterferometer entstehen. Zwei benachbarte Brücken wurden mit zueinander versetzten Aneinanderreihungen dieser Ringe entworfen und so dimensioniert, dass die Korngrenze in jedem Fall einen Ring auf den beiden Stegen durchstößt, wie im vergrößerten Ausschnitt rechts oben in Abbildung 5.9 zu sehen ist.

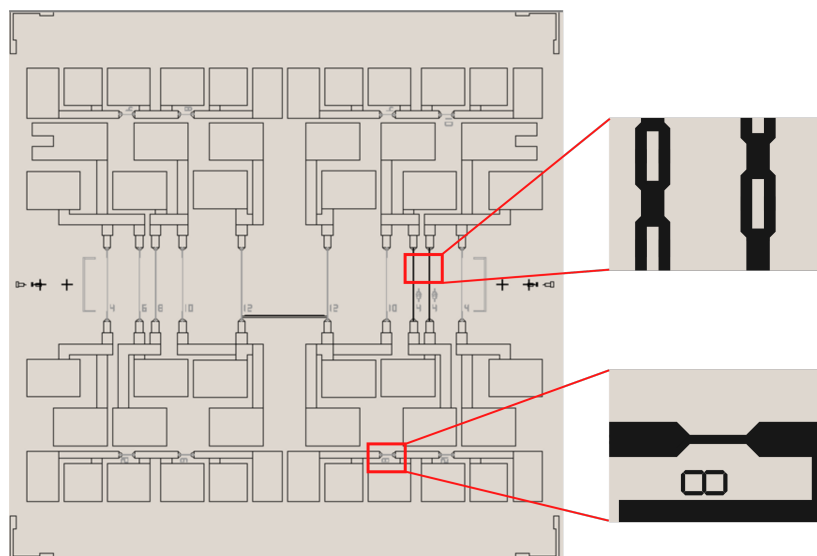


Abb. 5.9: Fotolithografiemaske mit kurzen Brückenstrukturen.

Die gesamte Materialklasse der Eisenpniktide befindet sich noch in der Optimierungsphase bezüglich ihres Wachstums. Das führt zu dem, dass zwei Schichten nie absolut identisch wachsen und eine unbekannte Anzahl natürlicher Defekte beherbergen können. Zum anderen ist das Zusammenspiel von Schichteigenschaften und elektrischen Eigenschaften unbekannt und daher noch nicht steuerbar. Die zugrunde liegenden Mechanismen zu erklären ist aktuelle Aufgabe der weltweiten Supraleiterforschung. Durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Schichtabscheidungen per Molekularstrahlepitaxie, die in Abschnitt 5.2 vorgestellt wurden, und die Ergebnisse der elektrischen und kristallografischen Untersuchungen wurden weitere Schritte zur Optimierung der Pniktidsupraleiter unternommen. Dass dieser Prozess nicht in wenigen Versuchen abgeschlossen sein muss, hat die Erfahrung auf dem Gebiet der Kupratsupraleiter gezeigt. So ist auch 30 Jahre nach ihrer Entdeckung die Rolle des Sauerstoffdefizits x bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ im Bezug auf die elektrischen Eigenschaften nicht vollständig erklärt.

Kapitel 6

Korngrenzenkontakte aus $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ mit Eisenpuffer

Die Abscheidung von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,92}\text{Co}_{0,08})_2\text{As}_2$ -Dünnschichten auf SrTiO_3 -Substraten wurde in Abschnitt 5.1 umrissen. Die optimalen Kristalleigenschaften lassen sich dabei allerdings nur durch einen Puffer erreichen, die aus MgAl_2O_4 und kristallinem Eisen bestehen [121, 122]. Unter Berücksichtigung dieser Besonderheit werden die Ergebnisse der elektrischen Messungen in den kommenden Abschnitten diskutiert. Andere Substratmaterialien benötigen nicht zwangsläufig Pufferschichten. Die besten supraleitenden Eigenschaften weist $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ laut Kurth et al. auf CaF_2 -Substraten auf [130]. Es ist allerdings nicht möglich, Bikristallsubstrate dieses Materials anzufertigen. So konnte in parallelen Experimenten an einkristallinen CaF_2 -Substraten eine zu geringe Festigkeit beobachtet werden, die bei verschiedenen Teilschritten der Prozessierung zur Zerstörung der Substrate führte. Daher stehen hier Messergebnisse mit Pufferschichten im Fokus.

6.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

Abbildung 6.1 zeigt die bei einer Temperatur von 4,2K aufgenommene Strom-Spannungs-Kennlinie eines [001]-Korngrenzenkontakts (Breite $7\mu\text{m}$) mit $\theta = 30^\circ$. Die in Absatz 2.4.5 eingeführte Josephson-Eindringtiefe λ_J beträgt laut Gleichung (2.28) ungefähr $0,7\mu\text{m}$ in den beiden Stromästen, was deutlich unterhalb der Strukturbreite von $7\mu\text{m}$ liegt. Formell liegt zwar ein breiter Kontakt vor, es lassen sich dennoch Gesetzmäßigkeiten schmaler Kontakte mit guter Übereinstimmung anwenden, um die Kennlinie zu charakterisieren. So kann die Kennlinie mithilfe des RCSJ-Modells nach Gleichung (2.11) beschrieben werden, wobei die Anpassung im positiven und negativen Ast aufgrund der Asymmetrie der Messkurve separat

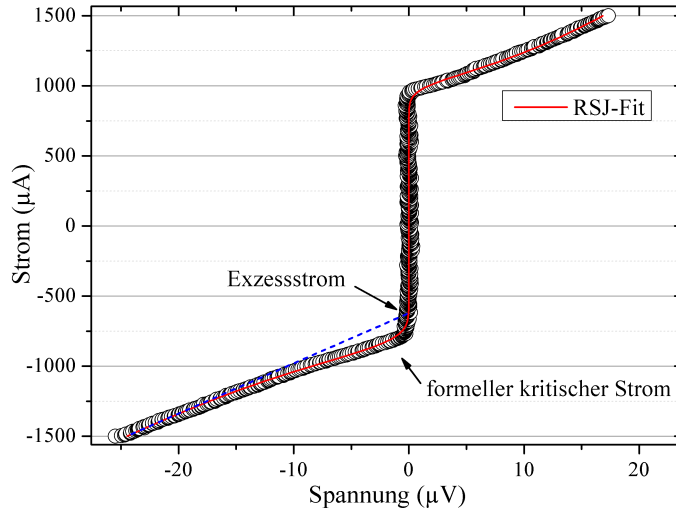


Abb. 6.1: Strom-Spannungs-Kennlinie eines $7\,\mu\text{m}$ breiten Kontakts (offene Kreise) mit asymmetrischem Fit gemäß Gleichung (2.11). Die Ermittlung des Exzessstroms ist mit der blauen gestrichelten Linie angedeutet.

	positiver Ast	negativer Ast
formeller kritischer Strom I_c	$1080\,\mu\text{A}$	$950\,\mu\text{A}$
Normalleitungswiderstand R_N	$16,5\,\text{m}\Omega$	$21,3\,\text{m}\Omega$
charakteristisches Produkt $I_c R_N$	$18\,\mu\text{V}$	$20\,\mu\text{V}$
Exzessstrom I_{ex}	$880\,\mu\text{A}$	$650\,\mu\text{A}$
korrigierter kritischer Strom I_c^*	$200\,\mu\text{A}$	$300\,\mu\text{A}$
korrigiertes charakteristisches Produkt $I_c^* R_N$	$3,4\,\mu\text{V}$	$6,4\,\mu\text{V}$

Tab. 6.1: Supraleitende Kenngrößen der Anpassungskurve aus Abbildung 6.1 und ihre Asymmetrie.

berechnet wird. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die asymmetrische Kennlinie hat eine formelle kritische Stromstärke von $1080\,\mu\text{A}$ im positiven Stromast, während die Fitfunktion den kritischen Strom im negativen Bereich bereits bei $950\,\mu\text{A}$ liefert. Diese Ungleichheit kann zum Beispiel durch eingefangenen Fluss verursacht werden, was zu einer stromrichtungsabhängigen Verringerung der kritischen Parameter führen kann.

Verlängert man nun, wie in Absatz 2.4.3 vorgestellt, die Kennlinie im Normalleitungszustand mit einer Geraden des Anstiegs $1/R_N$ auf die Nullspannung, so erhält man einen von Null verschiedenen Strom. Im negativen Wertebereich ist das Vorgehen in Abbildung 6.1 angedeutet, wodurch sich ein Exzessstrom von $650\,\mu\text{A}$ ablesen lässt. Dieser Strom ist Grund für die Reduktion des formellen kritischen Stromwerts auf seinen Effektivwert $I_c^* = I_c - I_{ex}$. Das reduziert auch das charakteristische Produkt auf $I_c^* R_N = 6,4\,\mu\text{V}$. Das Verfahren zur Korrektur des Exzessstroms wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und ist detailliert in Referenz [87] beschrieben.

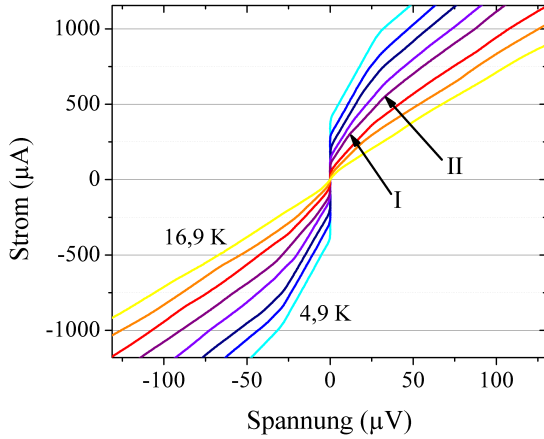


Abb. 6.2: Strom-Spannungs-Kennlinien einer $4\,\mu\text{m}$ breiten Brücke bei verschiedenen Temperaturen zwischen $4,9\,\text{K}$ und $16,9\,\text{K}$. Die Pfeile markieren repräsentativ Knickpunkte in der bei $13,1\,\text{K}$ aufgenommenen Messkurve.

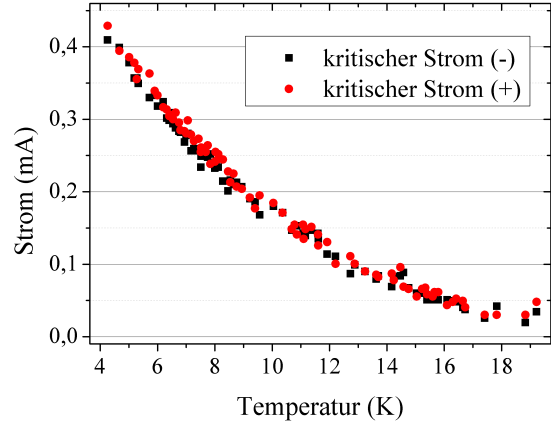


Abb. 6.3: Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms aus Abbildung 6.2.

Die überwiegende Anzahl der Kontakte entspricht qualitativ dem Verlauf in Abbildung 6.1 und lässt sich als Einzelkontakt mit dem RCSJ-Modell nähern. Eine Minderheit der Brückenkontakte zeigt allerdings ein anderes Verhalten. Bei diesen Kontakten bilden sich in der Strom-Spannungs-Kennlinie mehrere Knickpunkte mit unterschiedlichen Widerständen aus, wie es schon bei den arsenfreien Pniktiden in Kapitel 4 auftrat. Auch hier kann die Ursache analog dazu in der Reihenschaltung mehrerer Josephsonkontakte liegen. In Abbildung 6.2 sind Kennlinien eines solchen Kontakts bei verschiedenen Temperaturen exemplarisch dargestellt. Der dazugehörige Verlauf des Nullstroms ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Zwei der Besonderheiten sind mit den Pfeilen *I* und *II* markiert. An diesen Stellen ändert sich der Normalleitungswiderstand und damit der Anstieg der Kurven.

Zur besseren Auswertbarkeit wurden aus den Strom-Spannungs-Kennlinien die differentiellen Widerstände errechnet und geglättet, zueinander verschoben über der Stromstärke aufgetragen, siehe Abbildung 6.4. Änderungen des differentiellen Widerstands entsprechen Knicken in der Strom-Spannungs-Kennlinie. Sie sind mit *O* für den Nullstrom, beziehungsweise *I* und *II* für die beiden oben erwähnten Besonderheiten bezeichnet und grau unterlegt. Über der Temperatur aufgetragen sieht man einen nahezu linearen Rückgang der Strompositionen der Stellen *I* und *II* in Abbildung 6.5, wobei die Temperaturen, bei denen die jeweiligen Besonderheiten schließen, nicht exakt zu bestimmen sind, da die Änderungen des differentiellen Widerstands nahe diesen Temperaturen ineinander übergehen. So können die Messwerte, die oberhalb von $14\,\text{K}$ dem kritischen Strom I_c zugeordnet sind, auch durch den Stromsprung *I* verursacht sein, der in diesem Temperaturbereich den Nullstrom limitiert.

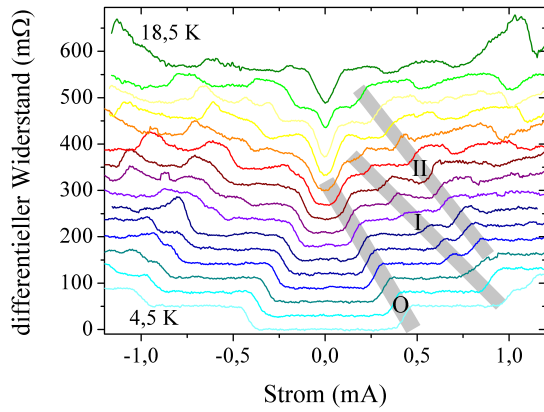


Abb. 6.4: Differenzieller Widerstand über Stromstärke einer $4\,\mu\text{m}$ breiten Brücke bei verschiedenen Temperaturen. Die Kurven sind in 1 K-Schritten aufgenommen worden und zur besseren Sichtbarkeit um jeweils $30\,\text{m}\Omega$ zueinander verschoben.

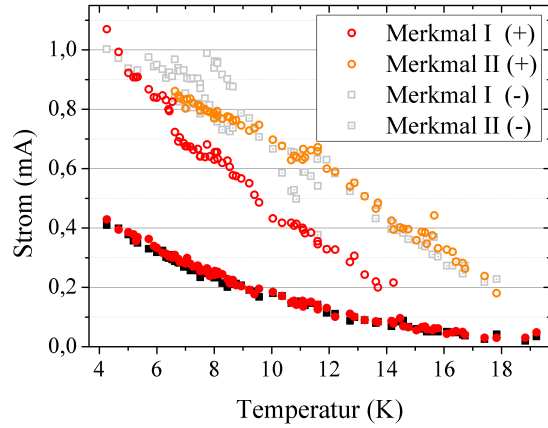


Abb. 6.5: Temperaturabhängigkeit des Abknickstroms der beiden Besonderheiten I und II der Messkurven aus den Abbildungen 6.2 beziehungsweise 6.4. Darunter ist zum Vergleich der in Abbildung 6.3 gezeigte Verlauf des kritischen Stroms dargestellt.

6.2 Einfluss von Mikrowelleneinstrahlung

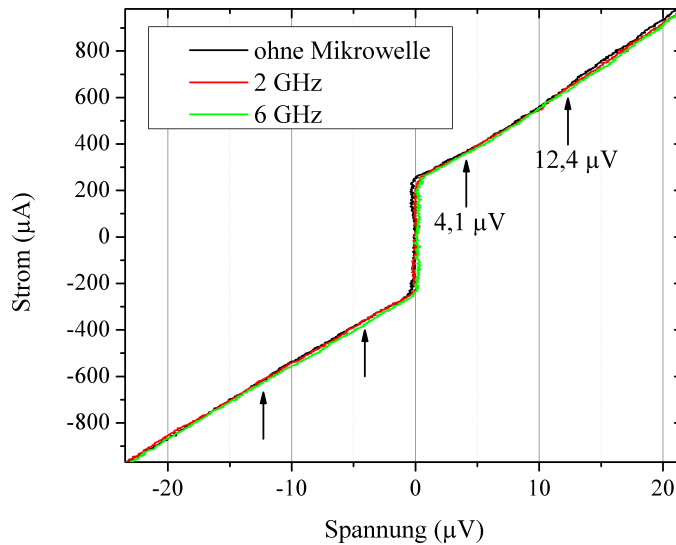


Abb. 6.6: Auswirkung von Mikrowelleneinstrahlung unterschiedlicher Frequenzen auf die Strom-Spannungs-Kennlinien eines $7\,\mu\text{m}$ breiten Kontakts.

Unter Mikrowellenbestrahlung konnte bei den Kontakten, anders als im Abschnitt 2.4.3 gezeigt, keine Reduzierung der kritischen Stromstärke beobachtet werden. Dazu wurden Mikrowellen mit Frequenzen zwischen 1 GHz und 20 GHz mit unterschiedlichen Leistungen auf die Probe eingestrahlt. Die charakteristische Eigenfrequenz des Kontakts beträgt $3,2\,\text{GHz}$, wenn man das $I_c R_N$ -Produkt der gezeigten Kennlinie ($7\,\mu\text{V}$) als Berechnungsgrundlage heranzieht. Bei den beiden in Abbildung 6.6 gezeigten Frequenzen von 2 GHz und 6 GHz wären gemäß Gleichung (2.12) in dem gezeigten Messintervall Shapirostufen erster Ordnung bei $4,1\,\mu\text{V}$, beziehungsweise $12,4\,\mu\text{V}$ zu erwarten. Stufen höherer Ordnung würden bei Vielfachen dieser Spannun-

gen auftreten. Allerdings treten weder bei diesen noch bei allen anderen untersuchten Frequenzen Stufen auf.

Als Ursache für das Ausbleiben der Josephsonstromunterdrückung und der Shapirostufenbildung kommt die Pufferschicht aus Eisen in Frage. Dieser gute Leiter schirmt Mikrowellen ab, sodass sie das supraleitende Material nicht homogen penetrieren können. Die Deckschicht aus Gold wurde vor diesen Untersuchungen mittels Ionenstrahlätzen entfernt, wodurch ihr Einfluss auf die fehlende Mikrowellenresponse ausgeschlossen wurde. Das Auftreten supraleitender Abschirmströme im Substratmaterial SrTiO_3 ist aufgrund seiner geringen Sprungtemperatur von 0,3 K nicht möglich [131], eine Absorption aufgrund seiner hohen Permittivität ist allerdings nicht auszuschließen.

6.3 Magnetfeldabhängigkeit

Schon Magnetfelder von wenigen Mikrottesla senkrecht zur Kontaktfläche des Korngrenzenkontakts beeinflussen die kritische Stromstärke deutlich. Über den in Abbildung 6.8 gezeigten Messbereich von $-2,5 \text{ mT}$ bis $+2,5 \text{ mT}$ zeichnet der Verlauf des kritischen Stromes ein Muster, das von dem eines idealen Josephsonkontakts (siehe Abschnitt 2.4.5) abweicht. Die unvollständige Unterdrückung des kritischen Stroms auch bei höheren Feldern weist Ähnlichkeiten zum Verhalten breiter Kontakte auf, bei denen sich die Nebenmaxima derart überlagern, dass stets ein endliches I_c übrig bleibt [103]. Allerdings zeigen sich in der Abbildung auch Besonderheiten, die sich nicht ad hoc mit einem breiten Kontakt erklären lassen. So liegt das Maximum des Josephsonstroms bei einem nominell von 0 verschiedenen Magnetfeld. Diese Abweichung von $800 \mu\text{T}$ liegt deutlich oberhalb des in Mitteleuropa zu erwartenden Erdmagnetfelds mit einer Flussdichte von $50 \mu\text{T}$. Des Weiteren sind asymmetrische Features an den nicht linear abfallenden Flanken des Hauptmaximums und der Nebenmaxima zu beobachten. Die Vielzahl der Features kann unterschiedliche Ursachen haben.

Die Abhängigkeiten können unter anderem so erklärt werden, dass ein Netzwerk von Josephsonkontakten zum Stromtransport beiträgt. In Abbildung 6.8 werden beispielsweise drei Simulationen für unterschiedliche Magnetfeldabhängigkeiten gezeigt und aufaddiert. Da der Josephsonstrom im gesamten Messbereich nie den Wert von $180 \mu\text{A}$ unterschreitet, wurde dieser Exzessstrom ebenfalls zu den Simulationsergebnissen addiert. Das ließe sich durch eine Exzessstromast erklären, der parallel zu den drei Kontakten verläuft. In Summe ergibt sich eine Kennlinie, die als breite rote Linie dargestellt ist, und sehr nahe an den tatsächlichen Messwerten liegt.

Die drei Teilsimulationskurven weisen unterschiedliche Asymmetrien auf. Während die Teilsimulationen 1 und 2 ebenso wie die Messergebnisse selbst zu Magnetfeldern mit negativem Vorzeichen hin verschoben wurden, so wurde die in grün dargestellte Simulation 3 zu positiven Magnetfeldern verschoben, um eine bessere Übereinstimmung mit den Messwerten zu erreichen. Solche Asymmetrien lassen sich allgemein durch zusätzliche Magnetfeldbeiträge erklären, die unabhängig von dem durch die Kupferspule erzeugten Feld auftreten. Darüber hinaus könnte sich in dem Fall die räumliche Separierung der drei parallel geschalteten Josephsonkontakte innerhalb der Mikrobrücke so auswirken, dass unterschiedliche effektive Magnetfelder wirken. Das Substrat könnte von magnetische Flusswirbeln durchstoßen werden, die durch Inhomogenitäten im Korngrenzenkontakt oder an den seitlichen Flanken der Mikrobrücke verortet sind, wie in Abbildung 6.7 angedeutet. Wenn zwei oder mehr dieser Flusswirbel (A und B) unterschiedlichen Flussrichtungen folgen, können sich für die Einzelkontakte sogar effektive Magnetfelder mit unterschiedlichen Vorzeichen ergeben. Die Entfernung und der Betrag der Flussschläuche zu den einzelnen Josephsonkontakten bestimmt dabei die Periode der Modulation. In Abbildung 6.8 sind daher neben verschieden großen kritischen Josephsonströmen und verschiedenen Positionen der Maxima auch unterschiedliche Perioden simuliert worden.

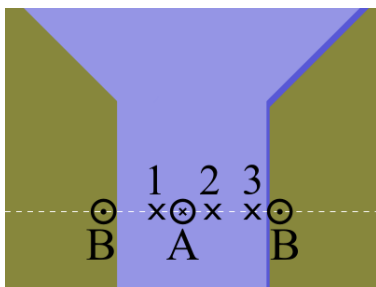


Abb. 6.7: Skizze der Lage der drei hypothetischen Kontakte (1,2,3), die zur Simulation der Kurven in Abbildung 6.8 herangezogen wurden. Die Flussschläuche des Magnetfelds sind mit Kreisen repräsentiert.

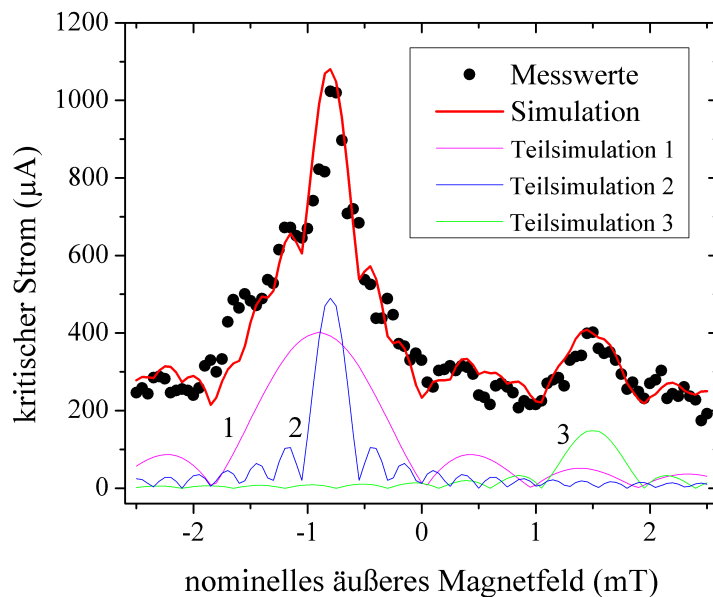


Abb. 6.8: Kritischer Strom eines $7\mu\text{m}$ breiten Kontakts über dem äußeren Magnetfeld (schwarze Punkte). Eine Simulation der Messwerte ist durch die breite rote Linie gezeigt. Details zu der Simulation sind im Text gegeben.

Ob diese Deutung zutrifft oder andere Superpositionsmodelle anwendbar sind lässt sich einzig aus der Magnetfeldabhängigkeit nicht sagen. Hinweise zur Herkunft können positionsaufgelöste Messungen des magnetischen Flusses geben. Mit einem Tieftemperatur-Rasterelektronenmikroskop beispielsweise können lokale Magnetfelder sichtbar gemacht werden.

6.4 Natürlicher Quanteninterferenzdetektor

Die These, dass sich Netzwerke von Josephsonkontakten ausbilden, wird durch die Beobachtung von Kennlinien eines natürlich entstandenen supraleitenden Quanteninterferenzdetektors weiter untermauert. Es wurde auch hier das in Abschnitt 5.4 vorgestellte Layout mit kurzen Brücken verwendet, die nominell keine supraleitenden Ringe bilden. Durch die Inhomogenität der Schicht im Korngrenzenbereich haben sich hier offenbar mehrere Josephsonkontakte parallel ausgebildet. Diese schließen eine nichtsupraleitende Fläche ein, sodass sie ein magnetischer Fluss durchstößt, der aus ganzzahligen Vielfachen des magnetischen Flussquants Φ_0 besteht. Daraus ergibt sich ein wie in Abschnitt 2.4.6 eingeführtes, periodisches Bild der Spannung über dem äußeren Magnetfeld, wenn der Biasstrom I_B konstant gehalten wird. In Abbildung 6.9 sind die Spannungsfuktuationen bei Biasströmen zwischen $30 \mu\text{A}$ und $90 \mu\text{A}$ dargestellt. Die Kennlinien niedriger Ströme zeigen deutliche Modulationen mit einer Periode von etwa $3 \mu\text{T}$.

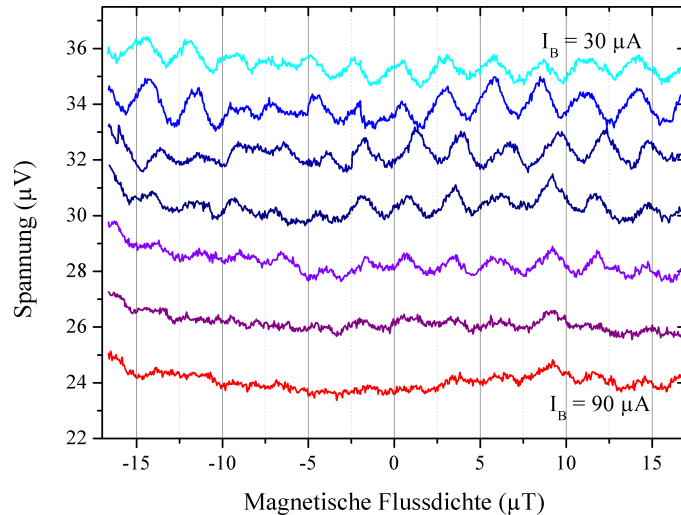


Abb. 6.9: Spannung eines $7 \mu\text{m}$ breiten Brückenkontakts bei konstantem Biasstrom, aufgetragen über dem äußeren Magnetfeld.

Kapitel 7

Großwinkelige Korngrenzenkontakte aus $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$

7.1 Strom-Spannungs-Kennlinien und deren Temperaturabhängigkeit

Die Untersuchung einer Vielzahl von Mikrobrücken unterschiedlicher Breite zeigte, dass sich die Korngrenzen selbst innerhalb einer Probe des noch im Optimierungsprozess inbegriffenen $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ nicht in jedem Fall gleich auswirken. In Abbildung 7.1 sind sechs Strom-Spannungs-Kennlinien zu sehen, die über sechs Mikrobrücken auf derselben Probe aufgenommen wurden. Man sieht Unterschiede sowohl im Normalleitungswiderstand als auch in der Form der Kurve nahe des jeweiligen kritischen Stroms.

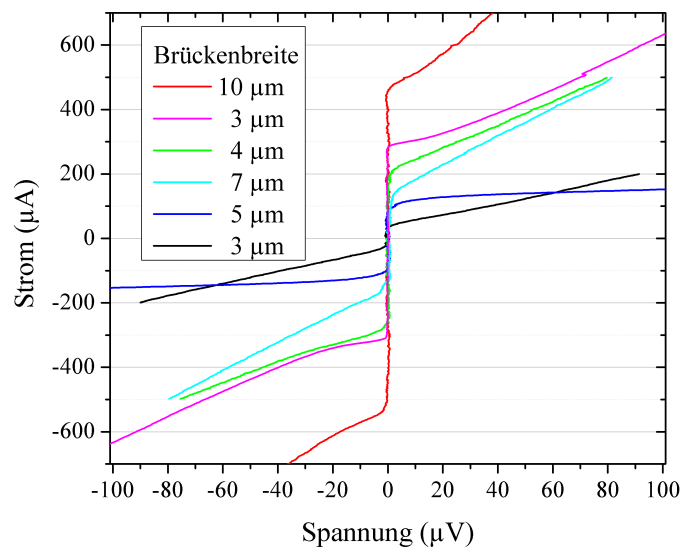


Abb. 7.1: Strom-Spannungs-Kennlinien von sechs Korngrenzenkontakten ($\theta = 45^\circ$) innerhalb einer $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ -Probe. Die Breite der Mikrobrücken ist in der Legende angegeben.

Die in dunkelblau dargestellte Kennlinie eines $5\mu\text{m}$ breiten Kontakts zeigt beispielsweise einen ausgeprägten Einfluss von Flussschlauchbewegungen, was sich als stark abgerundeter Übergang vom widerstandsfreien Zustand in den widerstandsbehafteten Zustand bemerkbar macht. Außerdem steigt bei einer solchen Kennlinie der differentielle Widerstand exponentiell an. Die übrigen Kurven zeigen josephsonartiges Verhalten mit unterschiedlich großen Exzessstromanteilen. Generell ist keine Abhängigkeit des kritischen Stroms von der Brückenbreite auszumachen, was an Inhomogenitäten im Mikrobrückenbereich nahe der Korngrenze liegen kann.

Hinweise auf Kontaktnetzwerke

Im Temperaturbereich weit unterhalb der Sprungtemperatur geht die Kennlinie in Abbildung 7.2 bei Strömen von einigen hundert Mikroampere in einen resistiven Ast über, wobei ein sehr hoher Anteil dieses Stromes formell als Exzessstrom auszuweisen ist, siehe Absatz 2.4.3. Bei steigender Temperatur wird der kritische Strom kleiner und die Kennlinie springt wieder in einen resistiven Ast gleichen Anstiegs.

Bei Temperaturen oberhalb von 15 K kommt es innerhalb des in Abbildung 7.2 gezeigten Messbereichs zu einer weiteren Veränderung des Widerstands. Die Kennlinie geht bei Strömen deutlich oberhalb des ersten Abknickstromes in einen Ast noch höheren Widerstands über, was sich als zweiter Knick darstellt. Erhöht man die Temperatur weiter, so wandert der zweite Abknickstrom näher an den ersten heran. Kurz unter der kritischen Temperatur gehen beide Abknickvorgänge bereits ineinander über.

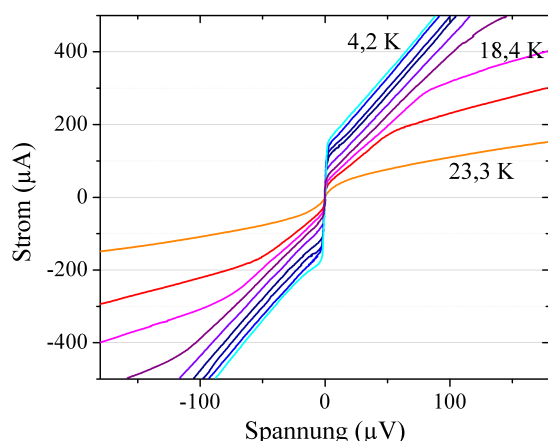


Abb. 7.2: Strom-Spannungs-Kennlinien eines $7\mu\text{m}$ breiten Korngrenzenkontakts bei verschiedenen Temperaturen. Ein zweites Abknicken der Kurven bei Temperaturen über 15 K ist deutlich sichtbar.

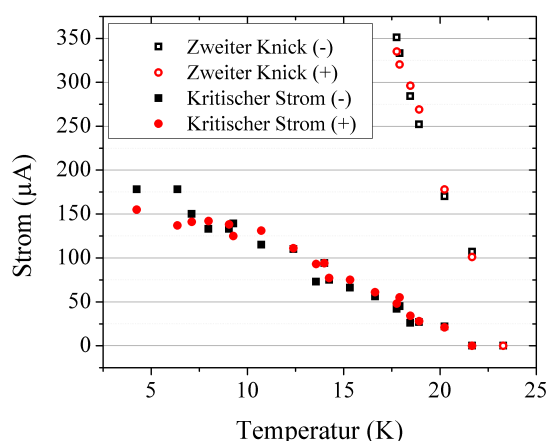


Abb. 7.3: Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms (volle Symbole) und des Abknickstroms (offene Symbole) aus Abbildung 7.2.

Als mögliche Ursache für das Auftreten eines zweiten Knicks ist ein weiterer in Reihe zum ersten Kontakt geschalteter Josephsonkontakt denkbar. Wird der kritische Strom des ersten Kontakts überschritten, verhält sich dieser ohmsch, während der zweite Kontakt noch supraleitend ist. Erhöht man den Strom weiter, geht auch der zweite Kontakt in das resistive Regime über, und der Gesamtwiderstand des Kontaktsystems entspricht der Summe beider Widerstände. Trägt man die Stromstärke über der Temperatur auf, so äußert sich der zweite Knick als eine steil abfallende Kurve zusätzlich zu dem kritischen Strom I_c , siehe Abbildung 7.3. Aus diesem Verhältnis kann man allerdings nicht unmittelbar auf die Natur des jeweiligen Kontakts schließen. Da es sich nicht um künstlich hergestellte Einzelkontakte handelt, sind sowohl Barrieren denkbar, die sich isolierend oder auch normalleitend verhalten. Die Temperaturen, bei denen die Werte von I_c und dem zweiten Knick verschwinden, fallen zusammen auf etwa 23 K.

Es ist zu bemerken, dass ein möglicherweise vorhandenes Abknicken bei Temperaturen unterhalb von 15 K aufgrund des gewählten Messbereichs nicht verifiziert oder falsifiziert werden kann. Der Messbereich wurde so gering gewählt, um den Steg vor Zerstörung zu schützen, die bei höheren Strömen im resistiven Ast durch zu hohen thermischen Eintrag hervorgerufen werden könnte. Eine solche Zerstörung konnte bei ebendiesem Kontakt beobachtet werden, als nach Beendigung der oben gezeigten Messreihe der Strombereich erhöht wurde. Abbildung 7.4 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrobrücke nach der strominduzierten Zerstörung. Man kann erkennen, dass das supraleitende Material (helle Flächen) im Kontaktbereich entfernt wurde. Die Mikrobrücke selbst ist nur noch umrisshaft zu erkennen. Die Störung hat sich mäanderförmig in den Bereich unterhalb der Korngrenze fortgesetzt, während sie im oberen Teil flächig ausgebreitet hat. Die ungleichmäßige Zerstörung kann in mikrostrukturellen Unterschieden begründet liegen, die verschiedene Stromflüsse auf mikroskopischer Ebene bedingen können.

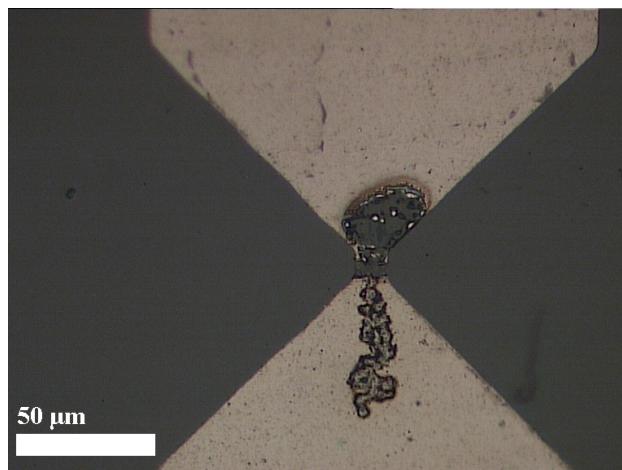


Abb. 7.4: Lichtmikroskopaufnahme einer Mikrobrücke nach ihrer Zerstörung durch zu hohe Ströme.

In den Strom-Spannungs-Kennlinien eines Kontakts mit einer Breite von $10\,\mu\text{m}$ (siehe Abbildung 7.5) ist ein weiterer Kontakt mit mehrfach abknickenden Kennlinien dargestellt. Bei den Temperaturen $11,5\,\text{K}$ und $14,4\,\text{K}$ ist ein zweiter Knick bei höheren Strömen sichtbar, nach welchem die Kurve in einen resistiven Ast größeren Anstiegs übergeht. Bei höheren Temperaturen springt die Kennlinie gleich bei dem ersten Knick in den größeren Widerstandsast. Im Gegensatz zu der oben beschriebenen $7\,\mu\text{m}$ breiten Brücke kann schon oberhalb von etwa $15\,\text{K}$ nicht mehr zwischen beiden Sprüngen unterschieden werden, was sich als Zusammenlaufen der beiden kritischen Stromwerte in Abbildung 7.6 bemerkbar macht.

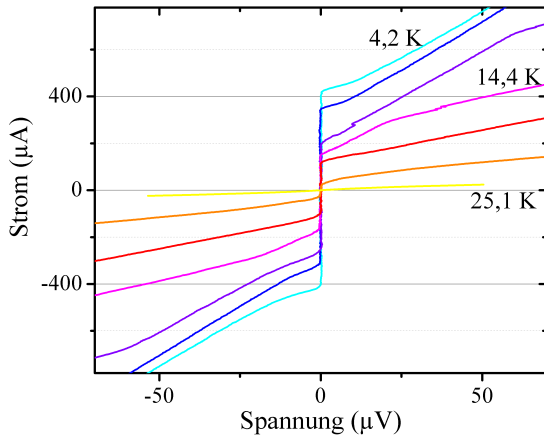


Abb. 7.5: Strom-Spannungs-Kennlinien eines $10\,\mu\text{m}$ breiten Korngrenzenkontakts bei verschiedenen Temperaturen. Ein zweites Abknicken der Kurven im Temperaturbereich zwischen 11 und $15\,\text{K}$ ist erkennbar.

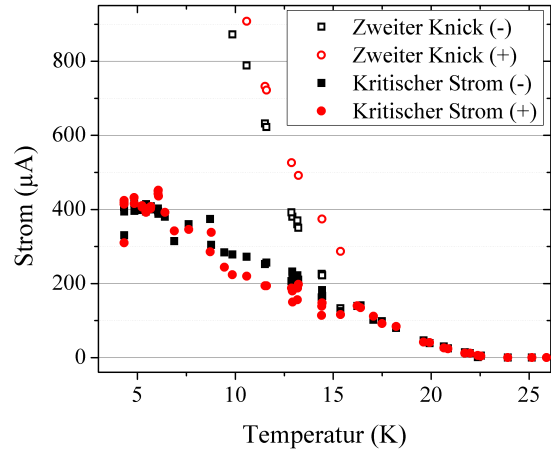


Abb. 7.6: Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms (volle Symbole) und des Abknickstroms (offene Symbole) aus Abbildung 7.5.

In den Strom-Spannungs-Kennlinien schmalere Brücken zeigt sich kein zweiter Knick, der auf einen zweiten Josephsonkontakt hindeuten könnte. Daraus kann die intuitive Annahme bestätigt werden, dass breitere Brückenstrukturen dieses Supraleiters die Bildung mehrerer Josephsonkontakte begünstigen.

7.2 Einfluss äußerer Magnetfelder

Bei der Untersuchung der Strom-Spannungs-Kennlinien mit externen Magnetfeldern mit hohen magnetischen Flussdichten konnte eine Unterdrückung des kritischen Stroms beobachtet werden. In den Abbildungen 7.7 und 7.8 sieht man den steilen Abfall des kritischen Stroms zweier unterschiedlicher Korngrenzenkontakte um $0\,\text{T}$ herum. Die dargestellten Modulationen weisen Besonderheiten sowohl in der Hauptflanke, als auch in beiden Magnetfeldrichtungen auf. Die prominentesten Nebenmaxima in Abbildung 7.8 sind beispielsweise bei $-400\,\text{mT}$ und $+500\,\text{mT}$

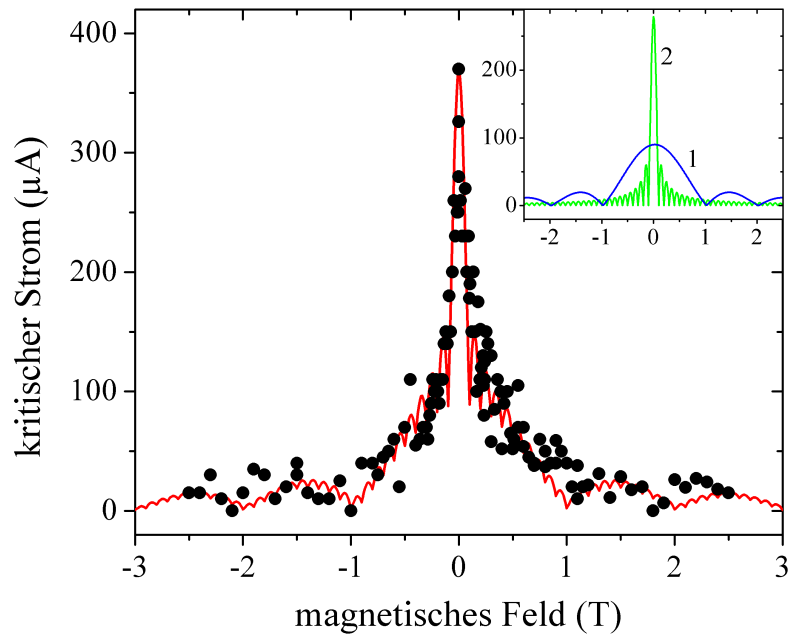


Abb. 7.7: Kritischer Strom eines $10\mu\text{m}$ breiten Korngrenzenkontakts in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld (schwarze Kreise). Der Inset zeigt Simulationen der Magnetfeldabhängigkeit zweier unterschiedlicher Kontakte (1 und 2), aus denen die im Hauptbild gezeigte Simulationskurve zusammengesetzt ist.

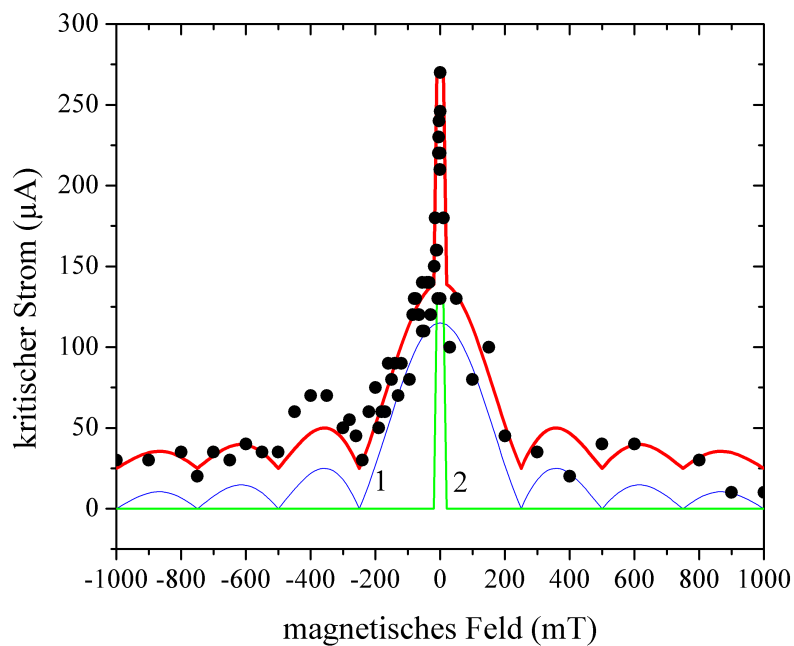


Abb. 7.8: Kritischer Strom eines $3\mu\text{m}$ breiten Korngrenzenkontakts in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld (schwarze Kreise). Eine Simulationen der Magnetfeldabhängigkeit (1), ein rechteckförmiger Verlauf (2) und ihre Summe (rot) sind ebenfalls dargestellt.

zu erkennen. Eine symmetrische Verteilung liegt zwar nicht vor, allerdings auch keine Verschiebung des Strommaximums, im Gegensatz zu den in Abschnitt 6.3 diskutierten Ergebnissen $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$.

Die zugrundeliegenden Simulationen umfassen in beiden Fällen eine in blau dargestellte Magnetfeldabhängigkeit (1), die die hauptsächlichen Nebenmaxima abbildet. Dazu wurde in Abbildung 7.7 eine sehr schmale, schon bei kleinen Magnetfeldern steil abfallende Simulation (2) hinzugefügt, um die Prominenz des Hauptmaximums abzubilden. Eine solche Abhängigkeit würde durch einen Josephsonkontakt mit sehr geringem wirksamen magnetischen Fluss hervorgerufen werden. Eine ebenso wahrscheinliche Ursache des scharf abfallenden Hauptmaximums ist ein Kurzschlussstrom, der vom Feld schnell unterdrückt wird. Das würde ein zu 0 T symmetrisches, rechteckiges Hauptmaximum nach sich ziehen, das keine Nebenmaxima hat. Die Kurvenanpassung mithilfe eines solchen Verlaufes ist exemplarisch in Simulation (2) in Abbildung 7.8 gezeigt.

Aus der Magnetfeldabhängigkeit des kritischen Stroms lässt sich nicht klar ableiten, wie genau das entstandene Kontaktnetzwerk aussieht. Aus der Abweichung zu dem in Abschnitt 2.4.5 vorgestellten Bild eines idealen Kontakts lässt sich aber vermuten, dass die Mikrobrücke mehr als nur einen einzigen Josephsonkontakt beherbergt. Sowohl die Existenz eines zweiten Josephsonkontakts, als auch die eines Kurzschlusses, der sich durch das Magnetfeld unterdrücken lässt, ist denkbar.

7.3 Einfluss von Mikrowelleneinstrahlung

Unter Mikrowelleneinstrahlung zeigt der in Abbildung 7.9 dargestellte Josephsonkontakt klar ausgebildete Shapirostufen. Im Inset sind sowohl ganzzahlige Stufen bis über die dritte Ordnung hinaus zu sehen als auch halbzahlige mit $n=1/2$, $n=3/2$. Gemäß Formel (2.16) würde sich bei einem formellen I_c von $440 \mu\text{A}$ (entspricht der Normierung) ein $I_c R_N$ -Produkt von $45 \mu\text{V}$ ergeben, was einem Wert von 0,5 für die relative Mikrowellenfrequenz Ω entspricht. Das um I_{ex} reduzierte $I_c R_N$ -Produkt von $11 \mu\text{V}$ würde sogar ein noch größeres Ω von 2,1 ergeben.

Im Vergleich zu den Mikrowellensimulationen, als durchgezogene Linien in der Abbildung 7.9 eingezeichnet, zeigt sich keine exakte Nachbildung des gemessenen Verlaufs der halben nullten Shapirostufe, die dem kritischen Strom entspricht. Diese moduliert in ihrem ersten Minimum im Gegensatz zur Simulation nur auf etwa 0,15 des Startwerts. Auch ist die Periodizität nicht eindeutig ausgeprägt und entspricht keiner der drei gezeigten Ω -Werte perfekt. Die Simulationen wurden auf

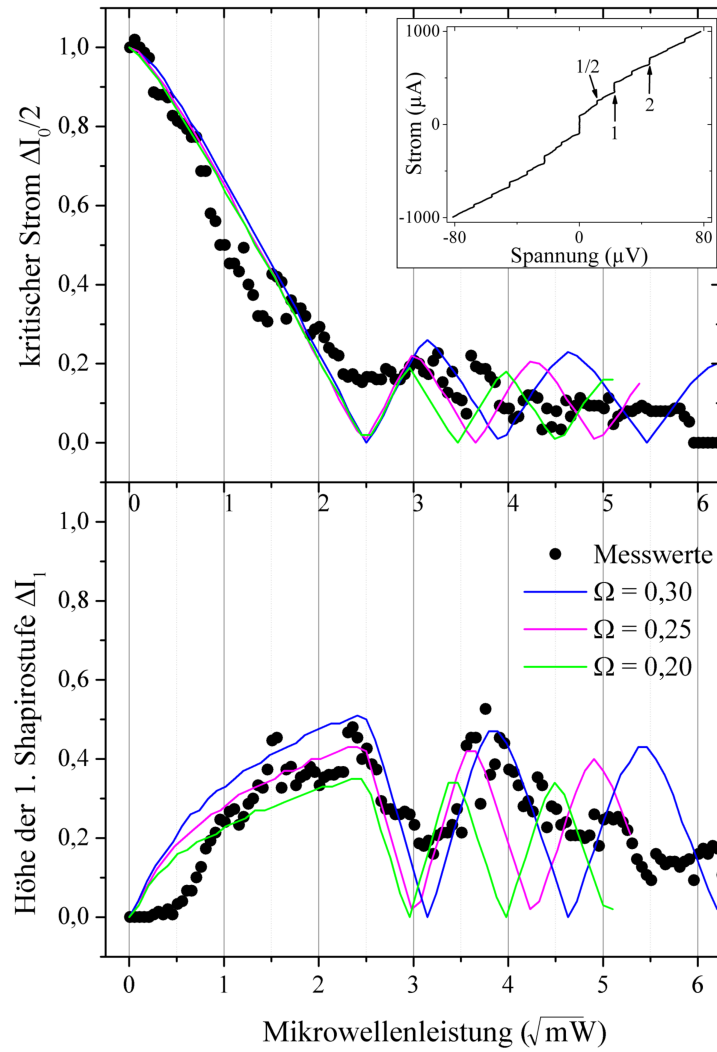


Abb. 7.9: Normierte Stufenhöhe der halben 0. Stufe (oben), die dem kritischen Strom entspricht und Höhe der 1. Stufe (unten) eines $10 \mu\text{m}$ breiten Korngrenzenkontakts, aufgetragen über der Mikrowellenleistung mit 11 GHz. Im Inset sind die Kennlinie bei $1,61 \sqrt{\text{mW}}$ abgebildet und einige Shapirostufen mit der jeweiligen Ordnungszahl markiert.

die Höhe der ersten Shapirostufe angepasst, doch auch hier treten Abweichungen zu der tatsächlich experimentell bestimmten Stufenhöhe auf. Insbesondere scheint die Stufenhöhe I_1 bei geringen Mikrowellenleistungen nicht steil, sondern sehr flach anzusteigen. Dieses Verhalten wird gemäß der zugrundeliegenden Theorie eigentlich erst bei Stufen höherer Ordnung beobachtet.

Dennoch lässt sich von der maximalen Höhe der ersten Shapirostufe eine relative Mikrowellenfrequenz von etwa 0,25 ablesen. Anpassungskurven mit höheren Werten, wie sie formell dem $I_c R_N$ -Produkt entsprechen, führen zu deutlich höheren Maxima bei ΔI_1 und sind daher nicht eingezeichnet. Die maximale Höhe der ersten Shapirostufe kann bei hohen Ω -Werten schließlich sogar die Starthöhe des kritischen Stroms überschreiten. Erstaunlicherweise entspricht der oben genannten Frequenz $\Omega = 0,25$ allerdings eine charakteristische Spannung des Kontakts von $I_c R_N = 91 \mu\text{V}$. Es ist nicht auszuschließen, dass auch das von der Theorie abweichende Verhalten der Mikrowellenresponse mit der vermeintlichen Parallelschaltung mehrerer Josephsonkontakte zusammenhängt, die in Abschnitt 7.2 diskutiert wurde. Nimmt man beispielsweise den Normalleitungswiderstand der gesamten Kontaktanordnung als Berechnungsgrundlage, erhöht sich das $I_c R_N$ -Produkt deutlich und zieht so ein reduziertes Ω nach sich. Die gesamte Diskrepanz zwischen den Ω -Werten lässt sich alleine durch einen zweiten Kontakt allerdings nicht erklären.

Auch bei den schmalsten untersuchten Korngrenzenkontakten ($d = 3 \mu\text{m}$) können die Mikrowellenabhängigkeiten von halber nullter und erster Shapirostufe am besten mit geringen Ω -Werten simuliert werden, siehe Abbildung 7.10. In der Abbildung außerdem zu sehen, dass der kritische Strom ein lokales Minimum beziehungsweise einen Sattelpunkt bei einer Mikrowellenleistung von etwa $1,0 \sqrt{\text{mW}}$ aufweist, was durch Superposition zweier unterschiedlicher Verläufe entstehen kann. Ursache dessen kann eine teilweise nichtsinusförmige Strom-Phasen-Beziehung sein [95].

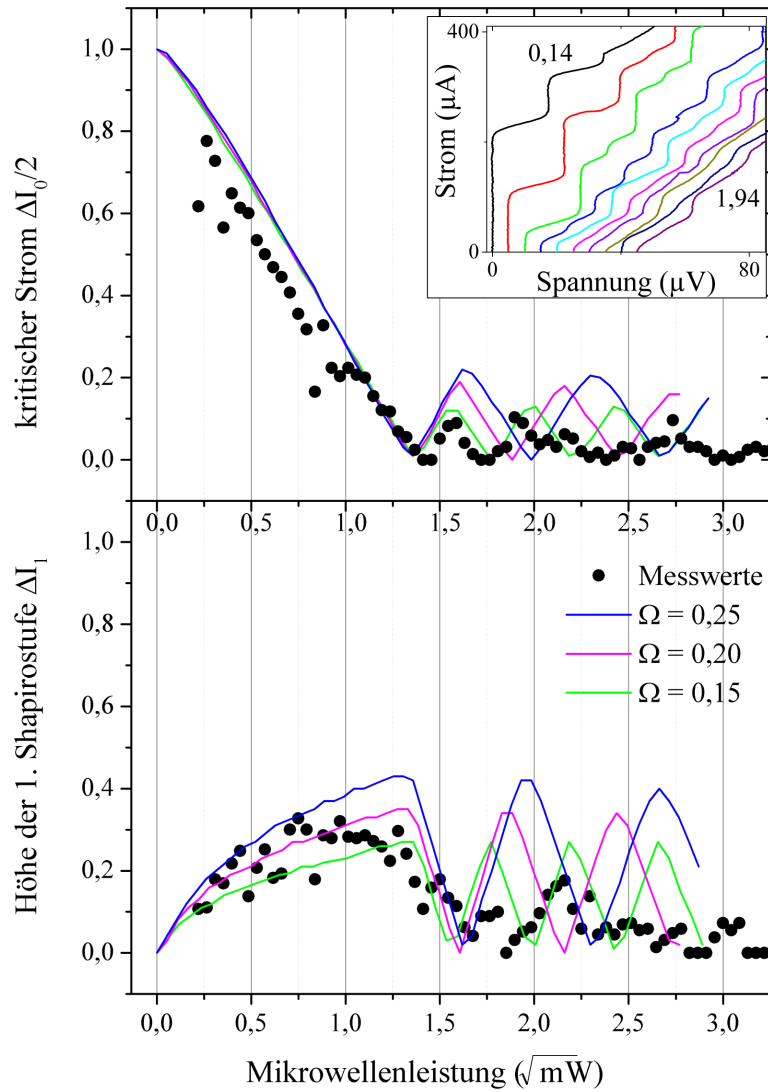


Abb. 7.10: Normierte Stufenhöhe der halben 0. Stufe (oben), die dem kritischen Strom entspricht und Höhe der 1. Stufe (unten) eines $3\mu\text{m}$ breiten Korngrenzenkontakts aufgetragen über der Mikrowellenleistung mit 8,4 GHz. Im Inset ist eine Auswahl zueinander verschobener Strom-Spannungs-Kennlinien bei unterschiedlichen Mikrowellenleistungen abgebildet.

Kapitel 8

Korngrenzenkontakte aus $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$

Während der Herstellung der $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ -Proben mittels Molekularstrahlepitaxie konnte die Oberflächenbeschaffenheit durch Beugung hochenergetischer Elektronen in der Reflexionsgeometrie überwacht werden, was in 5.2 genauer beleuchtet wurde. Trotz der vorangegangenen Schichtoptimierung zeigten manche Proben ein glattes Wachstum während der ersten Phase der Schichtabscheidung, andere Proben hingegen ein gepunktetes Beugungsgitter, das auf eine nicht glatte Oberfläche hindeutet. So waren einige Proben metallisch glänzend und wiesen unter dem Lichtmikroskop keine sichtbaren Störungen auf. Andere Proben waren mattschwarz und zeichneten sich durch eine Vielzahl 2 bis 10 μm großer, unter dem Lichtmikroskop schwarzer, Bereiche aus, wie in Abbildung 8.1 zu sehen ist. Ionenstrahlätz-Experimente ergaben, dass sich diese Flecken durch die gesamte Schichtdicke ziehen. So kann trotz der großen Anzahl an Proben und Korngrenzenwinkeln noch keine generalisierende Aussage über Korngrenzenkontakte aus Nd-1111 getroffen werden. Weiterhin ist es aufgrund dessen nicht möglich, sichere Vorhersagen über Beschaffenheit und elektrische Eigenschaften zu machen.

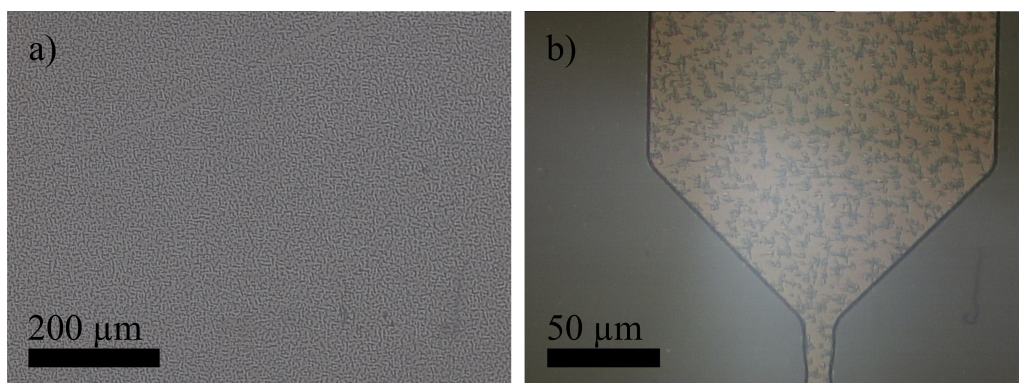


Abb. 8.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche zweier $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ -Schichten (a) kurz nach der Abscheidung, (b) nach den Strukturierungsprozessen.

8.1 Temperaturabhängigkeit des Widerstands

Alle untersuchten Proben zeigten einen Übergang in den supraleitenden Bereich bei einer Temperatur um die 45 K, wobei die Breite des Übergangs ΔT stets kleiner als 2 K blieb. Damit stellen die Nd-dotierten 1111-Proben die höchsten kritischen Temperaturen aller in dieser Arbeit untersuchten Materialien. Der Korngrenzenwinkel scheint keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf die kritische Temperatur zu haben, wie in Abbildung 8.2 erkennbar ist.

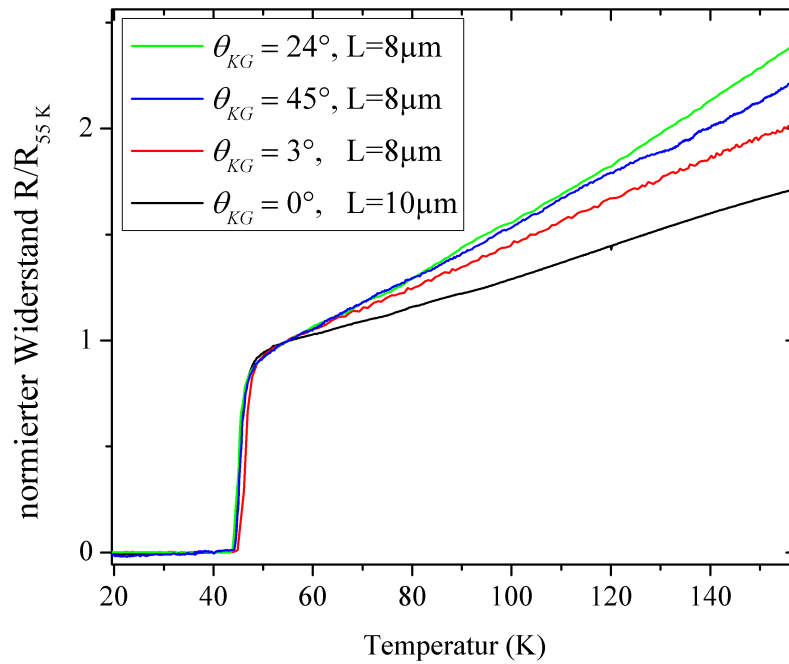


Abb. 8.2: Übergänge in den supraleitenden Zustand für Mikrobrücken verschiedener Proben. Die jeweiligen Korngrenzenwinkel sind in der Legende angegeben.

Lediglich wenige Ausnahmen weichen von dem in Abbildung 8.2 gezeigten Verhalten ab. In Abbildung 8.3 ist der supraleitende Übergang einer 10 μm breiten Brücke über eine Korngrenze mit einem Anpassungswinkel von 45° dargestellt. Im Gegensatz zu den übrigen Kennlinien ist der Übergang nach dem scharfen Abfall bei 45 K nicht abgeschlossen. Stattdessen ist zwischen 36 K und 44 K eine Fußstruktur zu erkennen, die durch einen deutlich flacheren Widerstandsabfall charakterisiert wird. Dieses durch mehrere Messungen bestätigte Phänomen könnte durch thermisch aktivierten Phasenschlupf verursacht werden. Dieser Effekt tritt auf, wenn die thermische Energie bei Temperaturen nahe der Sprungtemperatur die Energie der Josephsonkopplung übersteigt [132, 133, 134]. Da dieses Verhalten weder auf Proben anderer Korngrenzenabweichungen noch an anderen Kontakten auf derselben Probe beobachtet werden konnte, kann man von einem zufälligen Effekt ausgehen, der vermutlich durch mikrostrukturelle Inhomogenitäten in diesen Brückenstrukturen verursacht wurde.

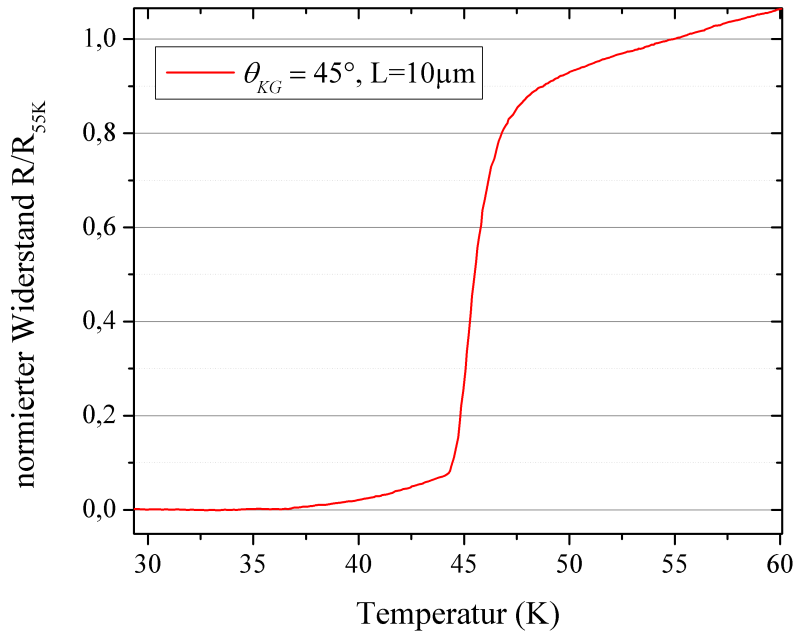


Abb. 8.3: Supraleitender Übergang einer $10 \mu m$ breiten Brücke einer Probe mit einem 45° Korngrenzenwinkel. Zwischen 36 K und 44 K ist eine Fußstruktur zu erkennen, die den Widerstandsabfall auf 0 zu niedrigeren Temperaturen verschiebt.

8.2 Strom-Spannungs-Kennlinien

Mikrobrückenverhalten einkristalliner Schichten

Um die Auswirkungen einer Korngrenze auf die elektrischen Eigenschaften eines Brückenkontakts isoliert zu untersuchen, wurden zunächst NdFeAs(O,F)-Schichten auf einkristallinen Substraten mit vergleichbaren Schichteigenschaften untersucht. Zur Strukturierung der Brücken wurde die in Abbildung 5.8 gezeigte Maske mit kurzen Brückenstrukturen verwendet. Diese Untersuchungen geben außerdem den Wert für die kritische Suprastromdichte bei $\theta = 0^\circ$ vor: Bei einer Temperatur von 4,2 K beträgt j_c $9,3 \cdot 10^5$ A/cm².

In Abbildung 8.4 sind Strom-Spannungs-Kennlinien einer $10 \mu m$ breiten Brücke auf einer einkristallinen Schicht bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Hier gibt es einen Bereich niedriger Temperaturen, bei denen sich die Strom-Spannungs-Kennlinien nur sehr wenig ändern, was sich als Plateau der kritischen Stromstärke zwischen 4 K und 8 K auswirkt. Weiterhin folgt der kritischen Strom der Temperaturabhängigkeit gemäß Formel (2.2). Über den gesamten Temperaturbereich folgen die Kennlinien einem temperaturverrundeten Flussbewegungs-Verhalten. Eine solche numerische Anpassung der Kurve bei 4,2 K ist in Abbildung 8.6 dargestellt. Die verwendeten phänomenologischen Parameter haben jeweils eine Anpassungsunge nauigkeit von $\pm 0,01$ mA beziehungsweise mV.

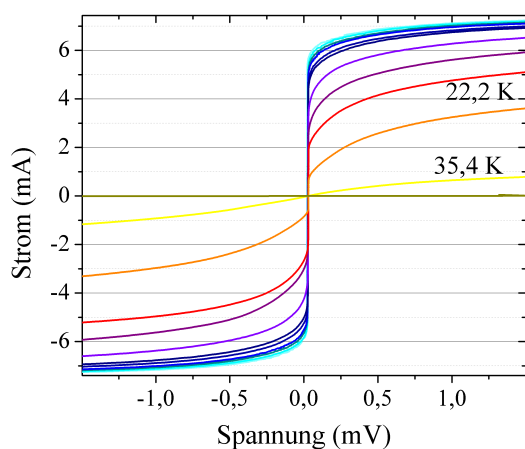


Abb. 8.4: Strom-Spannungs-Kennlinien einer $10\,\mu\text{m}$ breiten NdFeAs(O,F)-Mikrobrücke ohne künstliche Korngrenze bei verschiedenen Temperaturen zwischen 4,2 K und 42 K.

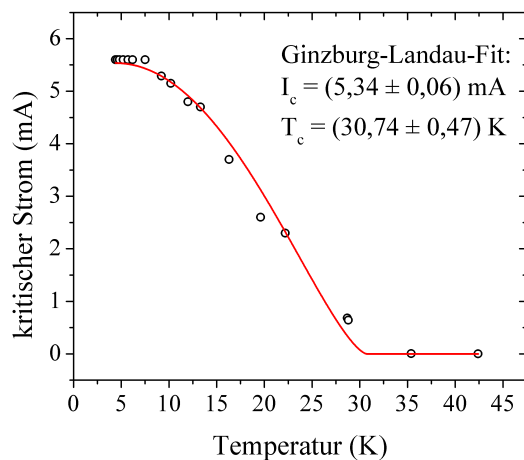


Abb. 8.5: Temperaturverlauf des kritischen Stroms des Supraleiters über dieselbe Mikrobrücke ohne künstliche Korngrenze. Werte sind aus Abbildung 8.4 entnommen.

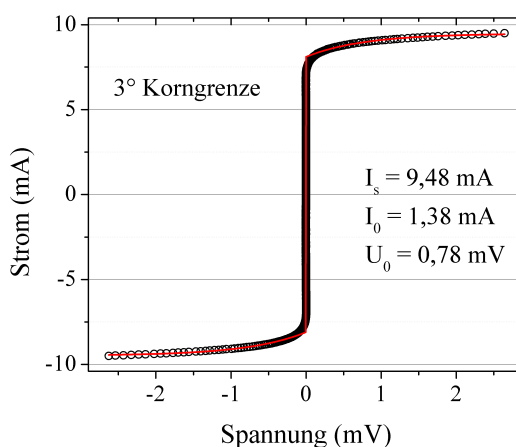
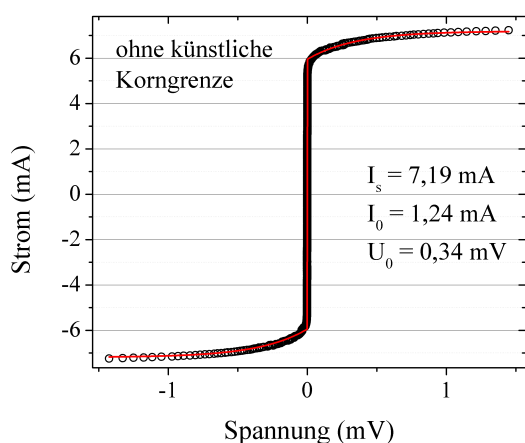


Abb. 8.6: Strom-Spannungs-Kennlinien von Mikrobrücken ohne künstliche Korngrenze (links) beziehungsweise mit 3° Korngrenze (rechts) bei 4,2 K. Kreise stehen für Messwerte, während die roten Linien einen Fit nach dem Modell der Flussbewegung aus Gleichung (2.17) zeigen. Die daraus erhaltenen Fitparameter sind angegeben.

Schichten mit kleinem Korngrenzenwinkel von 3°

Ein ähnliches Verhalten ist bei $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ -Proben mit einer 3° Korngrenze zu sehen, die gemäß der in Abbildung 5.9 gezeigten Maske mit langen Brückenstrukturen strukturiert wurden. Das war nötig, da die Korngrenze mit einer so kleinen Abweichung von nur 3° lichtmikroskopisch nicht sichtbar ist und so eine genaue Ausrichtung am Korngrenzenverlauf unmöglich ist.

In den Abbildungen 8.6, 8.7 und 8.8 sind Ergebnisse von Messungen an $8\,\mu\text{m}$ breiten Brücken dargestellt. Die Strom-Spannungs-Kennlinien sind symmetrisch und wie die in Abbildung 8.4 gezeigten ebenfalls durch ein Flussbewegungs-Verhalten gekennzeichnet, was die numerische Anpassung in Abbildung 8.6 (rechts) bestätigt. Durch den sehr stark größer werdenden Anstieg wurden einige der Kennlinien in Abbildung 8.7 nur bis zu $1,0\,\text{mV}$ und weniger gemessen und dargestellt. Im Gegensatz zu den Kennlinien ohne Korngrenze ist in Abbildung 8.8 kein Plateau konstanten kritischen Stroms bei tiefen Temperaturen zu erkennen. Dennoch ist die Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms mit der Ginzburg-Landau-Theorie gemäß Formel (2.2) zufriedenstellend, was ein weiteres Indiz dafür ist, dass die kleine Fehlanpassung von 3° die Supraleitung nur sehr wenig beeinflusst, und sich noch keine Josephsonkontakte ausbilden.

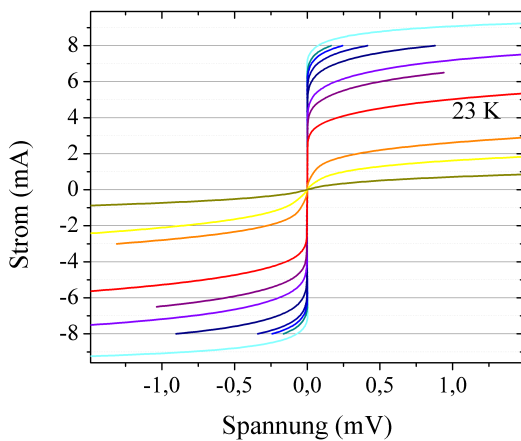


Abb. 8.7: Strom-Spannungs-Kennlinien einer $8\,\mu\text{m}$ breiten $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ -Mikrobrücke mit 3° Korngrenzenwinkel bei verschiedenen Temperaturen zwischen $4,2\,\text{K}$ und $36\,\text{K}$.

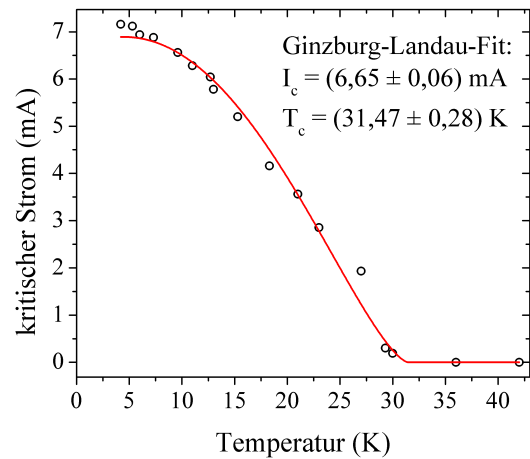


Abb. 8.8: Temperaturverlauf des kritischen Stroms des Supraleiters über dieselbe Mikrobrücke mit 3° Korngrenze. Die Werte sind aus Abbildung 8.7 entnommen.

Schichten mit einem Korngrenzenwinkel von 24°

Bei NdFeAs(O,F)-Proben mit größerem Korngrenzenwinkel ist die Korngrenze unter dem Mikroskop gut erkennbar, sodass hier die in Abbildung 5.9 abgebildete Maske mit kurzen Brücken zur Strukturierung angewendet werden kann. Bei einem Anpassungswinkel von 24° bilden sich Kontakte aus, die vom Verhalten einfacher Supraleiter-Brückenstrukturen abweichen und stattdessen RSJ-artige Kennlinien zeigen, siehe Abbildung 8.9. Bei allen gezeigten Kennlinien ist ein hoher Exzessstrom zu beobachten, wie er schon bei den Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂- und BaFe₂(As,P)₂-Proben in den Abschnitten 6.1 und 7.1 auftrat.

Wenn man Abbildung 8.9 genauer betrachtet, fallen weitere Besonderheiten auf. So stimmen die Nullspannungslinien der gezeichneten Kurven nicht exakt überein. Grund dafür sind Rauschprozesse in der Verstärkerschaltung im Bereich von wenigen Mikrovolt. Weiterhin sind alle Kennlinien asymmetrisch, sodass der negative Stromast höhere Abknickströme aufweist als der positive. Die Kennlinie, die bei 4,2 K aufgenommen wurde, knickt beispielsweise bei -1,15 mA und +0,82 mA ab, was kritischen Stromdichten von $1,28 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$, beziehungsweise $0,91 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ entspricht. Die zugehörige charakteristische Spannung $I_c R_n$ beträgt so $90 \mu\text{V}$ in ihrem negativen und $59 \mu\text{V}$ in ihrem positiven Stromast.

Das Alleinstellungsmerkmal dieser Kurvenschar ist allerdings ein anderes. Scheinbar übersteigen die kritischen Ströme bei den Temperaturen 9,9 K und 13 K diejenigen bei 4,2 K. Noch auffälliger wird dieses Phänomen beim Betrachten der Temperaturabhängigkeit der kritischen Stromstärke, die in Abbildung 8.10 zu sehen ist. Schon der Wert des kritischen Stroms bei 8,3 K ist ein wenig höher als der bei niedrigeren Temperaturen. Zwischen 8,3 K und 13 K scheint die Kurve ihr Maximum zu haben, was durch den größten gemessenen Wert der kritischen Stromstärke bei 9,9 K repräsentiert wird. Ein solches Verhalten haben Nappi et al. [102] für Supraleiterkontakte mit s_\pm -Symmetrie vorhergesagt. Ob eine stetige Stromzu- und -abnahme vorliegt, wie von Nappi et al. berechnet, oder ein Sprung kann anhand der Messdaten nicht geklärt werden.

Eine zweite Messserie derselben Brücke zeigt ebenfalls ein sehr außergewöhnliches Verhalten. In Abbildung 8.11 links sind Strom-Spannungs-Kennlinien dieser Serie gezeigt, und es fällt erneut auf, dass die Kurven asymmetrisch sind. In der Strom-Spannungskennlinie ist eine Verschiebung der gesamten Kennlinie zwischen 8,0 und 8,3 K zu positiven Stromwerten hin erkennbar (durch Pfeile angedeutet), was im Gegensatz zur Vergrößerung des widerstandsfreien Bereichs in Abbildung 8.9 steht. In der rechten Grafik sieht man diese Besonderheit zwischen 8 und 9 K ebenfalls.

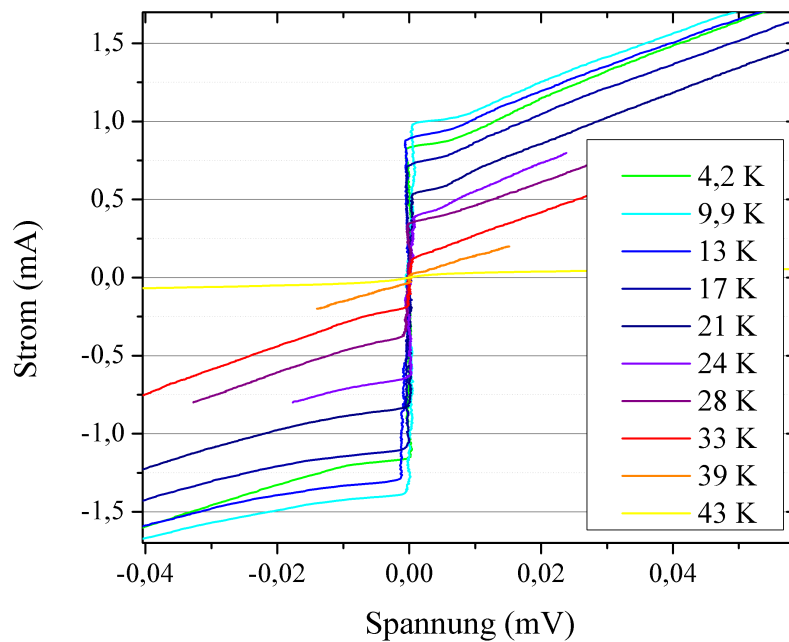


Abb. 8.9: Strom-Spannungs-Kennlinien einer $10\,\mu\text{m}$ breiten $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ -Brücke mit einem Korngrenzenwinkel von 24° bei verschiedenen Temperaturen. Auffällig ist die im Vergleich zur Kennlinie bei $4,2\,\text{K}$ höhere kritische Stromstärke bei $9,9$ und $13\,\text{K}$.

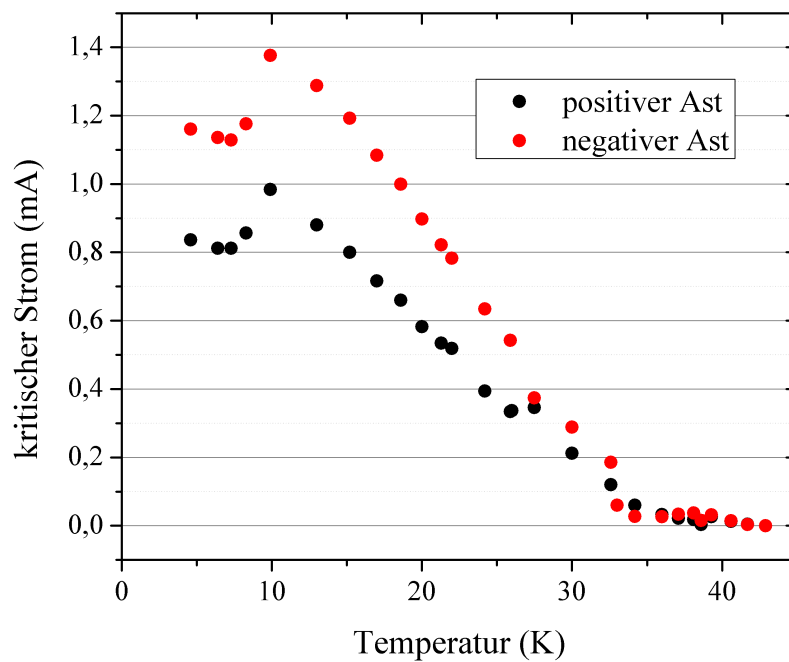


Abb. 8.10: Kritischer Strom gegen Temperatur einer $10\,\mu\text{m}$ breiten $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ -Brücke mit einem Korngrenzenwinkel von 24° . Die Werte sind aus den Kennlinien in Abbildung 8.9 entnommen.

Allerdings springt der Wert der kritischen Stromstärke nur im positiven Stromast nach oben, analog zu dem in Abbildung 8.10 gezeigten Verhalten. Im negativen Stromast hingegen springt der Betrag bei der gleichen Temperatur zu geringeren Strömen. Im Gegensatz zu den Messwerten in Abbildung 8.10 ändert sich hier beim Überqueren der Temperaturschwelle die Summe der kritischen Ströme $|I_c^{pos}| + |I_c^{neg}|$ nicht. Durch die größere Dichte an Messpunkten im Temperaturbereich zwischen 8 und 10 K ist die Einschätzung zulässig, dass es sich bei der Umwandlung um ein sprunghaftes Schaltverhalten handelt. Dieser Fakt und die Tatsache, dass der Sprung des kritischen Stroms im negativen Ast betragsmäßig nach unten verläuft, spricht gegen die Annahme, dass die Theorie von Nappi et al. [102] hier anwendbar ist.

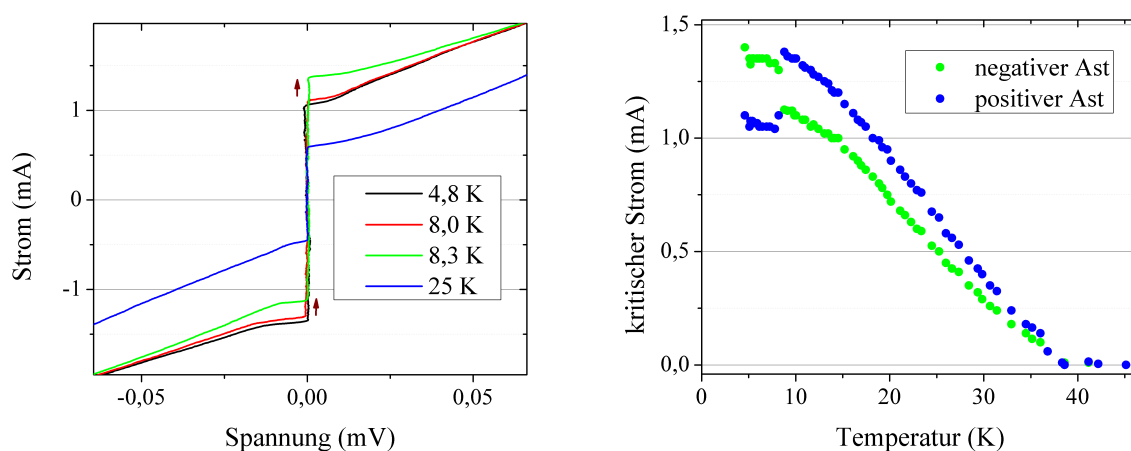


Abb. 8.11: Ausgewählte Strom-Spannungs-Kennlinien (links) und Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms (rechts) derselben $10\,\mu\text{m}$ breiten Brücke mit einem Korngrenzenwinkel von 24° wie in den Abbildungen 8.9 und 8.10. Diese Messreihe zeigt ein Schaltverhalten zwischen 8,0 und 8,3 K.

Vielmehr kann das Verhalten durch Flusswirbel entstanden sein, die bei geringen Temperaturen ortsfest gebunden sind. Die supraleitenden Eigenschaften der Schicht in der Nähe dieser magnetischen Flüsse können unterdrückt werden, was in einem reduzierten kritischen Strom über den Kontakt resultieren kann. Die Verankerung dieser Flusswirbel kann reißen, wenn sie durch eine höhere Umgebungstemperatur thermisch angeregt werden. Das hat einen Sprung im lokalen, effektiven magnetischen Feld zur Folge, das den kritischen Strom reduziert hat. So könnte ein sprunghafter Anstieg des kritischen Stroms bei Erhöhung der Temperatur zu erklären sein. Auch eine Reduktion ist denkbar, wenn der eingefangene Flusswirbel so gerichtet ist, dass er das lokale, effektive magnetische Feld näher zum Nullfeld verschiebt. Der Verlust dieses Flusswirbels würde dann in einer Erhöhung der lokalen Flussdichte resultieren, was wiederum den kritischen Strom bei einer bestimmten Temperatur sprunghaft senkt.

Schichten mit einem Korngrenzenwinkel von 45°

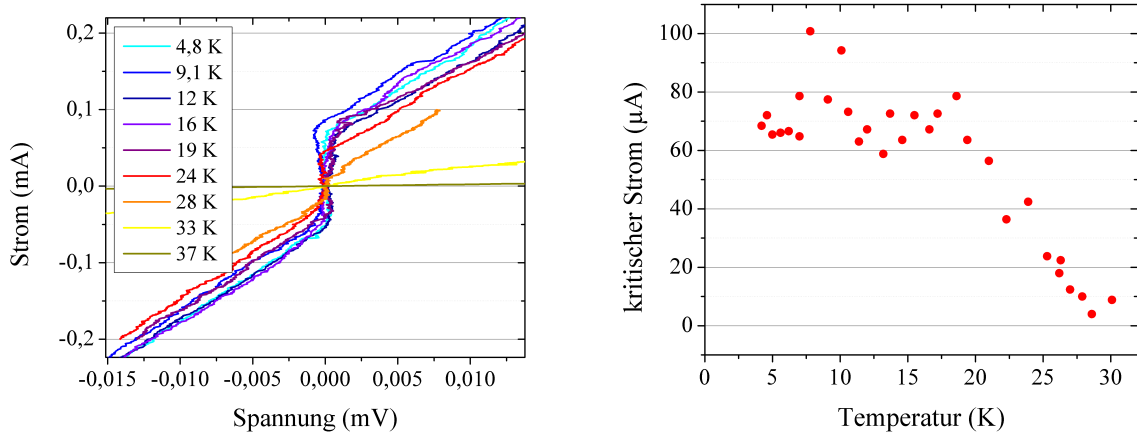


Abb. 8.12: Ausgewählte Strom-Spannungs-Kennlinien (links) und Temperaturabhängigkeit des kritischen Stroms (rechts) einer $10\,\mu\text{m}$ breiten Brücke mit einem Korngrenzenwinkel von 45° . Hohe Fluktuationen in den Kennlinien führen zu großen Schwankungen der Werte für die kritische Stromstärke.

NdFeAs(O,F)-Proben mit 45° Korngrenzenwinkel zeigen nicht immer klares Josephsonverhalten. Ein sehr hoher Exzessstrom führt dazu, dass der Kurvenverlauf ab dem Abknickstrom nahezu linear ansteigt, ohne eine konkave oder konvexe Krümmung auszubilden. Die Auswertung wird außerdem durch starke Schwankungen erschwert, denen alle vorliegenden Messungen unterliegen. So wurden beispielsweise in einer Serienmessung bei einer festen Temperatur 4,2 K Abknickströme im positiven Ast zwischen 70 und $84\,\mu\text{A}$ und im negativen zwischen 57 und $78\,\mu\text{A}$ gemessen. Das entspricht einer kritischen Stromdichte von $j_c = (7,8 \pm 1,5) \cdot 10^3\,\text{A}/\text{cm}^2$, also einer relativen Messungenauigkeit von $20\,\%$. Dennoch ist aus der Temperaturabhängigkeit in Abbildung 8.12 rechts zu erkennen, dass sich die kritische Stromstärke bis zu einer Temperatur von $20\,\text{K}$ kaum ändert, wenn man die Fluktuationen in Betracht zieht. Erst beim Überschreiten dieser Temperatur nehmen die kritischen Stromwerte signifikant ab.

Korngrenzenabhängigkeit der kritischen Stromdichte

Der exponentielle Abfall der kritischen Stromdichte über dem Korngrenzenwinkel an Kontakten des Pniktid-supraleiters NdFeAs(O,F) ist in Abbildung 8.13 und dessen Inset gezeigt. Vergleicht man die empirischen Werte seines charakteristischen Winkels θ_0 aus Gleichung (2.4) mit denen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ und $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$, so erhält man einen steileren Rückgang mit $\theta_0 = 4,3^\circ$ für den Kupratsupraleiter und einen flacheren Rückgang mit $\theta_0 = 8,5^\circ$ für beide Pniktid-supraleiter. Die in der logarithmischen Darstellung in Abbildung 8.13 dargestellten Messergebnisse stimmen ab einem Winkel von 3° gut mit den genannten empirischen Werten überein. In dieser Darstellung ist ebenfalls erkennbar, dass sich ein kleiner Korngrenzenwinkel (hier mindestens 3°) nicht signifikant negativ auf die kritische Stromdichte auswirkt, wie es auch im $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ -System beobachtet wurde, wo ein kritischer Winkel von 9° ermittelt werden konnte [82].

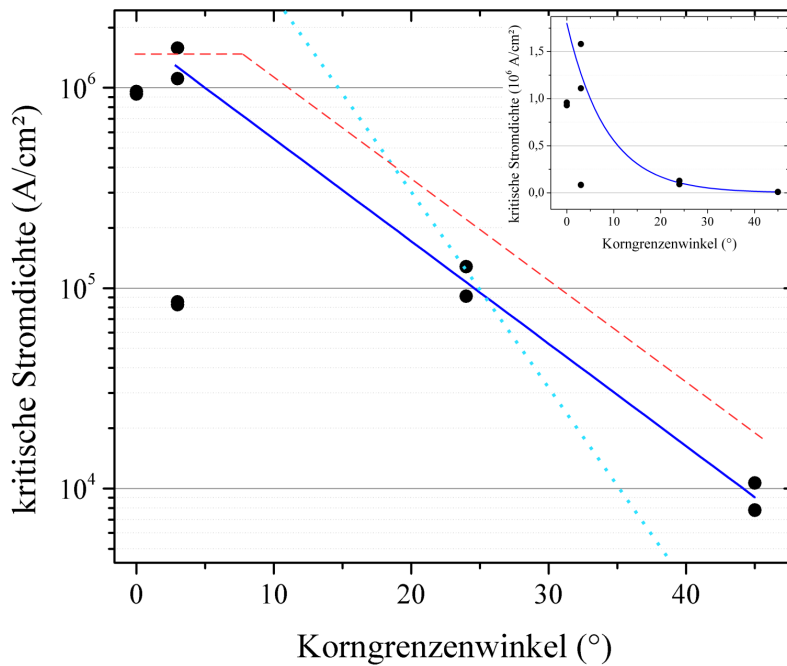


Abb. 8.13: Abhängigkeit der kritischen Stromdichte verschiedener NdFeAs(O,F)-Kontakte über deren Korngrenzenwinkel in logarithmischer Darstellung. Die blaue Linie zeigt das Ergebnis der Simulation gemäß der empirischen Formel (2.4) mit den Werten $j_c = 1,8 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ und $\theta_0 = 8,5^\circ$. Der Inset zeigt die Messwerte und die Simulation auf einer linearen Skala. Zum Vergleich sind die Fachliteraturwerte für $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ (rot, gestrichelt) und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (hellblau, gepunktet) aus Abschnitt 2.3.3 als Linien dargestellt.

8.3 Untersuchungen unter Mikrowelleneinstrahlung

Sowohl einkristalline NdFeAs(O,F)-Schichten als auch Schichten mit einem sehr kleinen Korngrenzenwinkel von 3° zeigten, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, kein klares Josephsonverhalten. Ihre Strom-Spannungscharakteristika bilden dementsprechend unter Mikrowelleneinstrahlung keine Shapirostufen bei $U_n = n \cdot \omega_{mw} \cdot h/2e$ aus. Das wurde experimentell bestätigt, indem Versuche bei verschiedenen Mikrowellenfrequenzen zwischen 2 und 20 GHz mit unterschiedlichen Mikrowellenintensitäten durchgeführt wurden.

Im Gegensatz dazu konnte das Verhalten der Strom-Spannungs-Kennlinien von NdFeAs(O,F)-Schichten mit einem Korngrenzenwinkel von 24° im vorigen Abschnitt als josephsonartig beschrieben werden. So zeigten Mikrowellenuntersuchungen bei verschiedenen Frequenzen und Amplituden Shapirostufen und eine deutliche Unterdrückung des kritischen Stroms. In Abbildung 8.14 sind zueinander verschobene Spannungs-Strom-Kennlinien einer $10\text{ }\mu\text{m}$ breiten Brücke unter dem Einfluss von Mikrowellenstrahlung der Frequenz 12 GHz gezeigt. Diese Darstellung wurde gewählt, um die entstehenden Shapirostufen klarer erkennen zu können: Von unten nach oben nimmt die Strahlungsintensität zu, sodass die Intensitätsabhängigkeit der Stufen an den Konturlinien erkennbar ist. Beispielsweise sieht man deutlich eine breite nullte Shapirostufe in der Mitte der untersten Kennlinie, und ihre Begrenzung kann mit $I_c^+ = 0,84\text{ mA}$ und $I_c^- = -1,11\text{ mA}$ abgelesen werden. Die Breite dieser nullten Stufe nimmt bei den darüber liegenden Kennlinien ab, erreicht auf der Höhe der Skalenbeschriftung $0,15\text{ mV}$ ein Minimum und wird dann wieder größer.

Das Verhalten der Stufen höherer Ordnung ist an den Konturlinien etwas schwerer zu erkennen, da sie um I_c^+ beziehungsweise I_c^- verschoben sind. Dennoch kann man insbesondere bei den Kennlinien weiter oben in der Grafik die Modulation der Größe der ganzzahligen Stufen erkennen, die mit $n = 1$, $n = 2$ und $n = 3$ markiert sind. Auch halbzahlige Stufen, die bei Spannungen von $U_n = \frac{n}{2} \cdot \omega_{mw} \cdot h/2e$ verortet sind, lassen sich erkennen und sind mit $n = 0,5$ und $n = 1,5$ markiert. Knapp links neben der Pfeilspitze, die zur Beschriftung $n = 0,5$ führt kann man weitere Plateaus sehen, die sich der fraktalen Stufe $n = 1/3$ zuordnen lassen.

Über die Mikrowellenintensität aufgetragen ergibt sich das in Abbildung 8.15 dargestellte Verhalten für den kritischen Strom und die erste Shapirostufe. Dazu sind drei Kennlinien mit unterschiedlichen relativen Mikrowellenfrequenzen Ω simuliert worden. Unterhalb von $1,0\sqrt{\text{mW}}$ ist eine starke Abweichung des kritischen Stroms von allen drei Simulationen zu sehen. Passt man die Simulationen so an, dass diese Flanke besser nachgebildet wird, so treffen Minima beider Messwertkurven

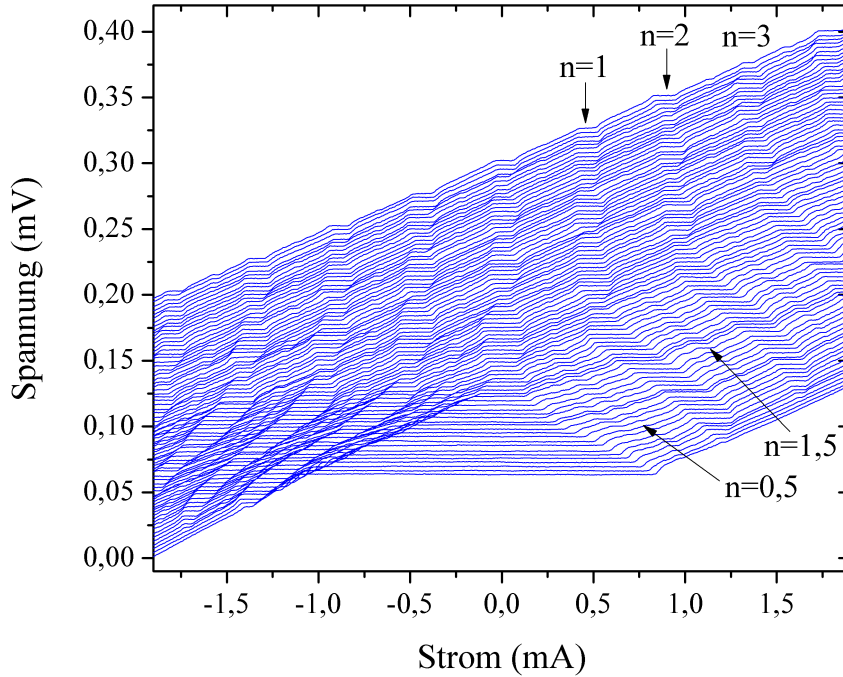


Abb. 8.14: Spannungs-Strom-Kennlinien eines $10\,\mu\text{m}$ breiten NdFeAs(O,F)-Korngrenzenkontakt mit 24° Korngrenzenwinkel unter Mikrowelleneinstrahlung. Die Mikrowellenfrequenz beträgt 12 GHz und ihre Amplitude nimmt von der untersten Kennlinie hin zur obersten zu. Die Kennlinien sind zur besseren Sichtbarkeit zueinander um $3\,\mu\text{V}$ verschoben. Die Pfeile markieren Shapirostufen höherer Ordnung.

nicht mit den Minima der Simulationen zusammen. Die Periodizität der deutlich erkennbaren Modulationen werden am besten durch die zu $\Omega = 0,25$ gehörigen, blauen Kennlinie nachgebildet. Die Höhe dieser Nebenmaxima weicht jedoch deutlich von den simulierten Kurven ab. Mögliche Ursachen dafür ist eine Strom-Phasen-Beziehung, die vom Sinusverhalten abweicht. Diese kann durch die Anwesenheit weiterer Josephsonkontakte oder Effekte der Ordnungsparametersymmetrie auftreten.

Das charakteristische Produkt $I_c R_N$ des Kontakts beträgt $59\,\mu\text{V}$ im positiven Ast, der ebenso Grundlage der hier gezeigten Auswertungen ist. Das entspricht einer relativen Mikrowellenfrequenz von 0,39. Eine Simulation mit diesem Ω -Wert übersteigt jedoch die Höhe der Nebenmaxima der Messkurven deutlich und ist deshalb nicht in der Abbildung dargestellt.

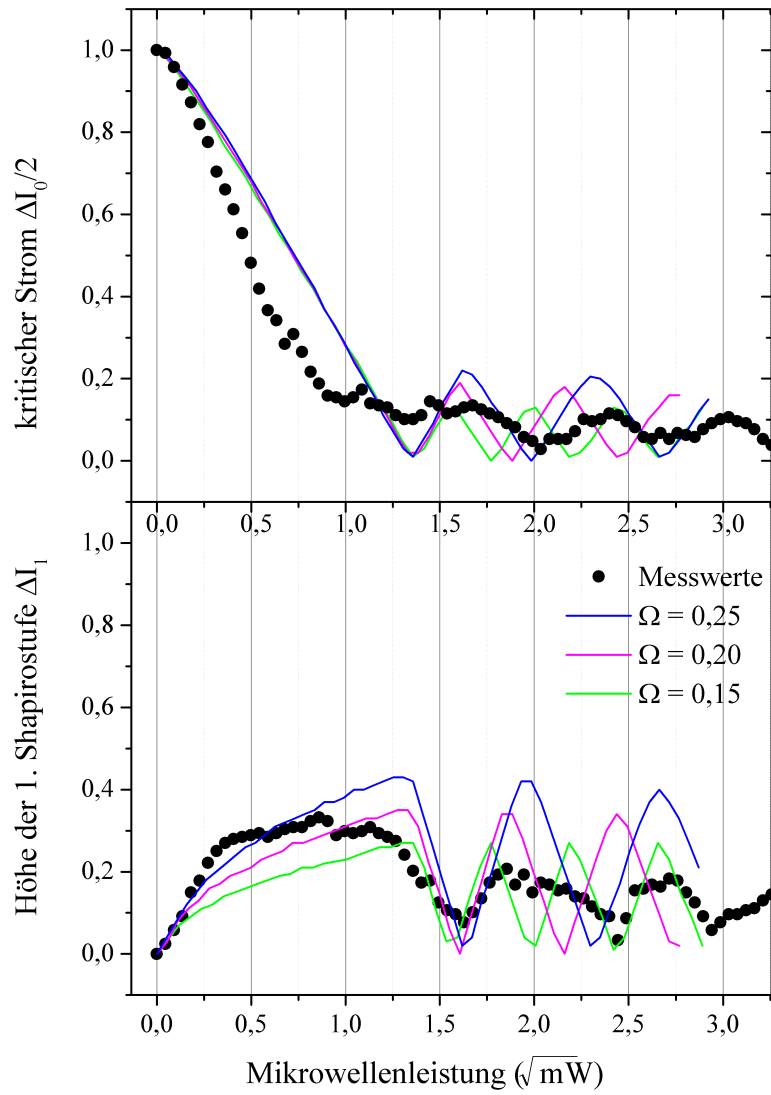


Abb. 8.15: Abhängigkeit der kritischen Stromstärke und der Breite der ersten Shapirostufe von der Mikrowellenleistung.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Herstellung und Charakterisierung von Kontakten aus vier verschiedenen Materialien vorgestellt. Die verwendeten Materialien wurden systematisch untersucht, wobei vielversprechende Eigenschaften gefunden wurden. Wenn die Schichtabscheidungsprozesse weiter optimiert werden, können Pniktidsupraleiter in Zukunft eine wichtige Rolle bei elektrischen Anwendungen spielen.

Die strukturellen und elektrischen Untersuchungen, die erstmals am arsenfreien Supraleiter LaPd_xSb_2 durchgeführt wurden, brachten allerdings einige für mögliche Anwendungen ungünstige Eigenschaften zu Tage. Allen voran sind seine Sprungtemperatur mit 2,65 K und seine Stromdichten von unter $2 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ bei 0,38 K selbst ohne den Einfluss künstlicher Korngrenzen zu gering. Dennoch konnten erstmal Josephtoneffekte in dem Material beobachtet und veröffentlicht werden [48].

Der am besten untersuchte Vertreter der Pniktidsupraleiter, $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$, wurde mit zwei verschiedenen Kombinationen aus Substrat- und Puffermaterial hergestellt und untersucht. An den in Abbildung 9.1 rot dargestellten kritischen Stromdichten lässt sich ablesen, dass die Schichten auf MgO-Substraten mit Eisenpuffer überwiegend unter der gestrichelten Linie liegen, die die $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ -Ergebnisse von Katase et al. widerspiegelt [82]. Dessen Schichten wurden auf ungepufferten MgO- und $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$ -Substraten hergestellt. Das legt nahe, dass sich die durch die Einführung des Eisenpuffers verbesserten kristallographischen Eigenschaften nicht positiv auf die Stromtragfähigkeit auswirken. Die kritischen Stromdichten einiger Korngrenzenkontakte auf SrTiO_3 -Substraten mit $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}$ -Pufferschichtstapel hingegen übersteigen 10^5 A/cm^2 bei einem Korngrenzenwinkel von 30° . Diese Kontakte zeigten allerdings sowohl in ihrer Temperatur- als auch in ihrer Magnetfeldabhängigkeit Anzeichen für Kontaktnetzwerke. Da das Verhalten beider Untersuchungen allerdings nicht uneindeutig einer bestimmten Ursache zugeordnet werden kann, bleibt der Netzwerkansatz nur eine Hypothese. Aufschluss darüber könnte

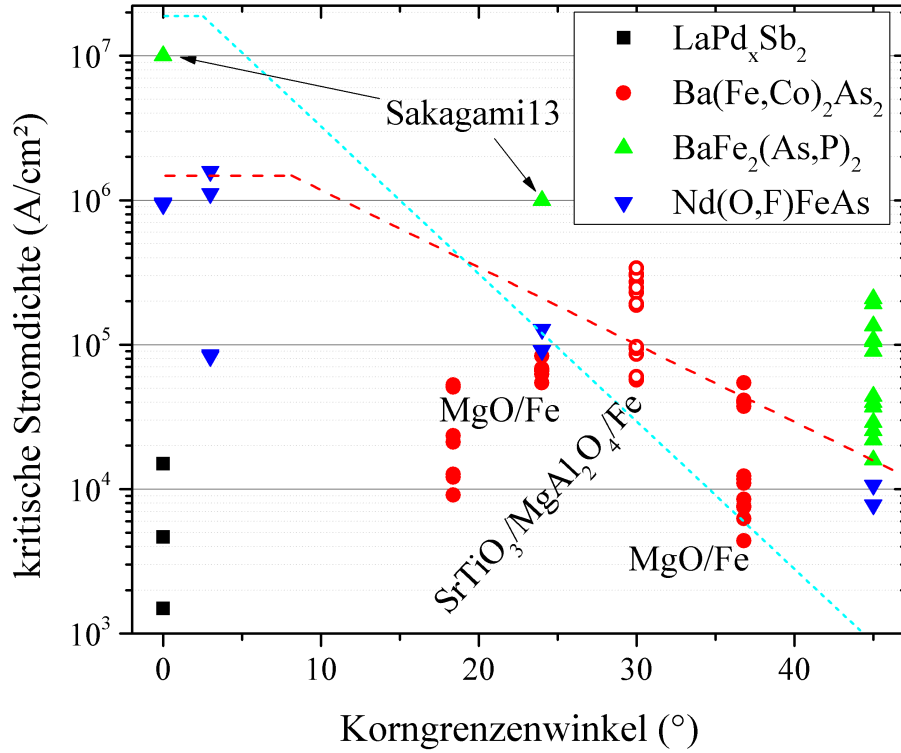


Abb. 9.1: Kritische Stromdichte der Korngrenzenkontakte aus $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$, $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ und $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ bei 4,2 K über dem Korngrenzenwinkel. Zum Vergleich sind die Fachliteraturwerte für $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ (rot, gestrichelt) und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (hellblau, gepunktet) aus Abschnitt 2.3.3 als Linien dargestellt. Die kritische Stromdichte der Brückenkontakte aus LaPd_xSb_2 ist bei einer Temperatur von 0,38 K aufgetragen.

ein Messdesign geben, welches es ermöglicht, die Zuleitungen in Vier-Kontakt-Geometrie bis direkt vor der Korngrenze zu vermessen. Dies ist aus geometrischen Gründen unmöglich, selbst wenn die Justierung auf Bruchteile von Mikrometern genau gelänge. Ein Ansatzpunkt wäre die nachträgliche Verjüngung der Brücken im Kontaktbereich. Parallele Kontaktpfade könnten so verschlossen werden, bis der gesamte Strom nur noch durch einen Einzelkontakt fließt. Da Auflösungen im Sub-Mikrometerbereich erreicht werden müssen, kommen als Strukturierungsmethode die Elektronenstrahlolithografie und die Nutzung fokussierter Ionenstrahlen in Frage. Beide Methoden können aber nur in Verbindung mit der in dieser Arbeit beschriebenen Fotolithografie eingesetzt werden, da die Korngrenze unter Elektronenmikroskopen unsichtbar ist. Wie das Material allerdings auf eine solche Beeinflussung reagiert, muss in weiteren Untersuchungen gezeigt werden. Darüber hinaus ist eine Verjüngung des Kontaktbereichs ohne Kenntnis über die genaue Lage der Strompfade sehr aufwendig; die Abtragung des Pniktids müsste sehr kleinschrittig passieren, wobei nach jeder Stufe detaillierte elektrische Messungen vorbereitet und durchgeführt werden müssten. Mithilfe einer speziellen Variante hoch aufgelöster Magnetooptik könnten die Strompfade sichtbar gemacht werden. Dabei wird die gesamte Probe auf eine Temperatur kurz unterhalb der Sprungtemperatur gebracht und mit einem Strom durchflossen. Die verringerte kritische Temperatur

an Störstellen, wie zum Beispiel Josephsonkontakten, wird früher überschritten, sodass ein Spannungsabfall beobachtet werden kann. Dieser kann hoch aufgelöst mit einem Rasterlaser- oder Rasterelektronenmikroskop sichtbar gemacht werden, was zur Identifizierung von Filamenten genutzt werden könnte. Diese Methode wurde bei verschiedenen Kupratsupraleitern bereits mit Erfolg angewendet, um inhomogene Fluss- und Phasenverläufe an Kontakten und räumliche Modulationen der Josephsonstromdichte sichtbar zu machen [135, 136]. Von den möglichen Kontaktnetzwerken abgesehen zeigten Kontakte aus $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ -Schichten auf SrTiO_3 -Substraten zwei weitere für die Anwendung unattraktive Eigenschaften. Zum einen koppeln die Kontakte nicht mit externer Mikrowellenstrahlung, zum anderen bilden sie geringe charakteristische Produkte $I_c R_N$ aus. Als Ursache für die fehlende Mikrowellenresponse konnte die Abschirmung durch den Eisenpuffer identifiziert werden. Die geringen $I_c R_N$ -Produkte von bis zu $20 \mu\text{V}$ entstehen insbesondere durch den geringen Normalleitungswiderstand von nur 10 bis $20 \text{ m}\Omega$. Auch für diesen geringen Wert kommt der Einfluss der gut leitenden Eisenpufferschicht als Grund in Frage. Vergleichbare $I_c R_N$ -Produkte konnten an hybriden Kontakten mit $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ gemessen werden. Bei sogenannten Kantenkontakten in der ab -Ebene wurden $12 \mu\text{V}$ erreicht, während die Werte bei Kontakten entlang der c -Achse der Pniktidschicht auf bis zu $17 \mu\text{V}$ (Goldbarriere) beziehungsweise $80 \mu\text{V}$ (Titanoxidbarriere) angehoben werden konnten [137].

Die hier zusammengefassten Ergebnisse stellen erstmals die Vor- und Nachteile der Eisenpufferschichten bezüglich elektrischer Eigenschaften der $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ -Schichten mit Korngrenzen dar. Dadurch sind spezielle Anwendungen denkbar, bei denen beispielsweise die Abschirmung elektromagnetischer Wellen im Frequenzbereich einiger GHz vorteilhaft genutzt werden können.

Die Schichten des oxidischen Supraleiters NdFeAs(O,F) wurden auf MgO -Bikristallsubstraten mit vier verschiedenen Korngrenzenwinkeln untersucht. Für dieses Material konnte erstmals gezeigt werden, dass die Winkelabhängigkeit der kritischen Stromdichte eine flachere Kurve beschreibt, als in den Kupratsupraleitern beobachtet wurde. NdFeAs(O,F) -Kontakte mit Korngrenzenwinkeln über 24° würden also eine höhere kritische Stromdichte haben als $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Kontakte. Tatsächlich stimmen die Werte gut mit den Literaturergebnissen für $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ überein, wie der Vergleich der blauen Symbole (NdFeAs(O,F)) in Abbildung 9.1 mit der gestrichelten roten Linie ($\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$) zeigt. Das $I_c R_N$ -Produkt, das in Abbildung 9.2 dargestellt ist, übersteigt das der $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ -Schichten für den jeweiligen Winkel leicht. Das liegt insbesondere am höheren Normalleitungswiderstand des oxidischen Pniktids NdFeAs(O,F) . Der Wert von $90 \mu\text{V}$ bei 24° liegt jedoch weit unter den Rekordwerten der Kupratsupraleiter von 2 mV [62]

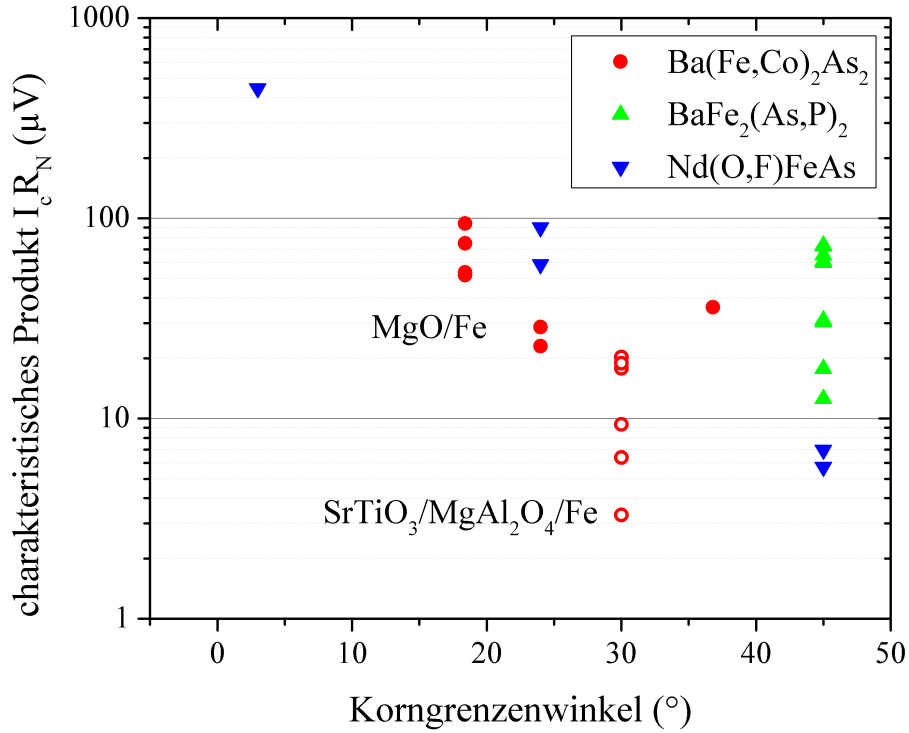


Abb. 9.2: Charakteristisches Produkt $I_c R_N$ der Josephsonkontakte aus $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$, $\text{Nd-FeAs}(\text{O},\text{F})$ und $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ bei 4,2 K über dem Korngrenzenwinkel aufgetragen.

für symmetrische Korngrenzenkontakte. Dass ihre kritische Temperatur die höchste unter allen Materialien ist, spricht für eine gute Anwendbarkeit. Ihr T_c von 45 K ist gerade hoch genug, um auch mit Kleinkühlern eine Umgebung schaffen zu können, die supraleitende Anwendungen ermöglicht, während die anderen Pniktid-supraleiter auf die Kühlung mittels Flüssighelium angewiesen sind. Dennoch muss vorher die Optimierung der Schichtabscheidung weiter voran getrieben werden. Mit gleichen Parametern abgeschiedene Schichten unterschieden sich optisch teilweise sehr stark. Des Weiteren verhindern die unebene Oberfläche und die makroskopischen NdOF-Inseln eine Ankontaktierung des stark anisotropen Supraleiters auch entlang seiner c -Achse. Inwieweit sich der Sauerstoffgehalt gerade im Korngrenzenbereich auswirkt, ist noch nicht erforscht. Bei den oxidischen Kupratsupraleitern wurde beispielsweise nachgewiesen, dass Unregelmäßigkeiten in der Sauerstoffzusammensetzung inhomogene Korngrenzen-Barrieren hervorrufen können, sodass der Suprastrom in Filamenten durch die Korngrenze verläuft [66, 67]. Ob sich ein ähnliches Verhalten auch bei $\text{Nd}(\text{O},\text{F})\text{FeAs}$ zeigt, ist Gegenstand zukünftiger Untersuchungen.

Die besten Aussichten für Leistungsanwendungen hat das vierte untersuchte Material, phosphordotiertes BaFe_2As_2 . Die Präparation kann sowohl mittels gepulster Laserabscheidung als auch mittels Molekularstrahlepitaxie erfolgen. Erste Depositionsversuche auf technischen Substraten sind geglückt [138], was einen weiteren Schritt in Richtung industrieller Fertigung darstellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Josephsonkontakte aus $\text{BaFe}_2(\text{As},\text{P})_2$ -Bikristallen hergestellt. Mit kritischen

Stromdichten von $1,35 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ bei 45° Korngrenzenwinkel übersteigt dieses Pniktid die Werte aller anderen Materialien, die in Abbildung 9.1 aufgeführt sind, deutlich. Betrachtet man außerdem die Ergebnisse von Sakagami et al. [128], die ebenfalls in der Abbildung markiert sind, so ergibt sich ein exponentieller Abfall der kritischen Stromdichte, der fast um eine Größenordnung über den Werten für $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ von Katase et al. und den Werten von NdFeAs(O,F) aus dieser Arbeit liegt, wobei ein ähnlicher charakteristischer Winkel auftritt. Mit einem $I_c R_N$ -Produkt von $70 \mu\text{V}$ nehmen die $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ -Kontakte auch die Spitzenposition bei hohen Korngrenzenwinkeln ein. Wenn die Ursache der Diskrepanz zwischen elektrisch gemessenem charakteristischem Produkt und demjenigen, das durch die Anpassungsfunktionen der Mikrowellenanalyse ermittelt werden konnte, geklärt wird, sind Josephsonkontakte aus diesem pufferfreien Material eine ideale Basis für weiterführende Bauteile und Experimente.

Literaturverzeichnis

- [1] KAMIHARA, Y. ; WATANABE, T. ; HIRANO, M. ; HOSONO, H.: Iron-based layered superconductor $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K. *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008), 11, 3296–3297
- [2] BEDNORZ, J.G. ; MÜLLER, K.A.: Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. *Z. Phys. B* **64** (1986), 189–193
- [3] KORDYUK, A.A.: Iron-based superconductors: magnetism, superconductivity, and electronic structure. *Low Temp. Phys.* **38** (2012), 9, 888–899
- [4] DAI, P. ; HU, J. ; DAGOTTO, E.: Magnetism and its microscopic origin in iron-based high-temperature superconductors. *Nat. Phys.* **8** (2012), 709–718
- [5] SI, Q. ; YU, R. ; ABRAHAMS, E.: High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* **1** (2016), 16017
- [6] HOSONO, H. ; KUROKI, K.: Iron-based superconductors: current status of materials and pairing mechanism. *Physica C* **514** (2015), 399–422
- [7] SEIDEL, P.: Josephson effects in iron based superconductors. *Supercond. Sci. Technol.* **24** (2011), 4, 043001
- [8] PUTTI, M. ; PALLECCHI, I. ; BELLINGERI, E. ; CIMBERLE, M.R. ; TROPEANO, M. ; FERDEGHINI, C. ; PALENZONA, A. ; TARANTINI, C. ; YAMAMOTO, A. ; JIANG, J. ; JAROSZYNSKI, J. ; KAMETANI, F. ; ABRAIMOV, D. ; POLYANSKII, A. ; WEISS, J.D. ; HELLSTROM, E.E. ; GUREVICH, A. ; LARBALESTIER, D.C. ; JIN, R. ; SALES, B.C. ; SEFAT, A.S. ; MCGUIRE, M.A. ; MANDRUS, D. ; CHENG, P. ; JIA, Y. ; WEN, H.H. ; LEE, S. ; EOM, C.B.: New Fe-based superconductors: properties relevant for applications. *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010), 3, 034003
- [9] DÖRING, S. ; SCHMIDT, S. ; SCHMIDL, F. ; TYMPEL, V. ; HAINDL, S. ; KURTH, F. ; IIDA, K. ; MÖNCH, I. ; HOLZAPFEL, B. ; SEIDEL, P.: Edge-type Josephson junctions with Co-doped Ba-122 thin films. *Supercond. Sci. Technol.* **25** (2012), 084020
- [10] DÖRING, S. ; MONECKE, M. ; SCHMIDT, S. ; SCHMIDL, F. ; TYMPEL, V. ; ENGELMANN, J. ; KURTH, F. ; IIDA, K. ; HAINDL, S. ; MÖNCH, I. ; HOLZAPFEL, B. ; SEIDEL, P.: Investigation of TiO_x barrier for their use in hybrid Josephson and tunneling junctions based on pnictide thin films. *J. Appl. Phys.* **115** (2014), 083901

- [11] SCHMIDT, S. ; DÖRING, S. ; SCHMIDL, F. ; GROSSE, V. ; SEIDEL, P. ; IIDA, K. ; KURTH, F. ; HAINDL, S. ; MÖNCH, I. ; HOLZAPFEL, B.: BaFe_{1.8}Co_{0.2}As₂ thin film Josephson junctions. *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010), 172504
- [12] SCHMIDT, S. ; DÖRING, S. ; SCHMIDL, F. ; TYMPEL, V. ; HAINDL, S. ; IIDA, K. ; KURTH, F. ; HOLZAPFEL, B. ; SEIDEL, P.: Bicrystalline grain boundary and hybrid SNS junctions based on Ba-122 thin films. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** (2013), 3
- [13] REIFERT, D. ; HASAN, N. ; DÖRING, S. ; SCHMIDT, S. ; MONECKE, M. ; FELTZ, M. ; SCHMIDL, F. ; TYMPEL, V. ; WISNIEWSKI, W. ; MÖNCH, I. ; WOLF, T. ; SEIDEL, P.: Preparation of hybrid Josephson junctions on Co-doped Ba-122 single crystals. *Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014), 8, 085003
- [14] HASAN, N. ; REIFERT, D. ; DÖRING, S. ; SCHMIDT, S. ; TYMPEL, V. ; SCHMIDL, F. ; WOLF, T. ; SEIDEL, P.: Planar hybrid Josephson junctions based on Ba-122 single crystals. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **26** (2016), 3
- [15] DIMOS, D. ; CHAUDHARI, P. ; MANNHART, J. ; LEGOUES, F.K.: Orientation dependence of grain-boundary critical currents in YBa₂Cu₃O₇ bicrystals. *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988), 219–222
- [16] PARKER, D. ; MAZIN, I.I.: Possible phase-sensitive tests of pairing symmetry in pnictide superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009), 227007
- [17] QUINN, D.J. ; ITTNER, W.B.: Resistance in a Superconductor. *J. Appl. Phys.* **33** (1962), 748
- [18] LONDON, F. ; LONDON, H.: The Electromagnetic equations of the superconductor. *Proc. Roy. Soc. A* **149** (1935), 866, 71–88
- [19] GINZBURG, V.L. ; LANDAU, L.D.: On the theory of superconductivity. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20** (1950), 1064–1082
- [20] BARDEEN, J. ; COOPER, L.N. ; SCHRIEFFER, J.R.: Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.* **108** (1957), 1175–1204
- [21] QUEBE, P. ; TERBÜCHTE, L.J. ; JEITSCHKO, W.: Quaternary rare earth transition metal arsenide oxides RTAsO ($T=\text{Fe, Ru, Co}$) with ZrCuSiAs type structure. *J. Alloys Compd.* **302** (2000), 1, 70–74
- [22] ROTTER, M. ; TEGEL, M. ; JOHRENDT, D.: Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide BaFe₂As₂. *Phys. Rev. B* **78** (2008), 020503
- [23] PAGLIONE, J. ; GREENE, R.L.: High-temperature superconductivity in iron-based materials. *Nat. Phys.* **6** (2010), 645–658
- [24] CHEN, F.G.F. ; LI, Z. ; WU, D. ; LI, G. ; HU, W.Z. ; DONG, J. ; ZHENG, P. ; LUO, J.L. ; WANG, N.L.: Superconductivity at 41 K and its competition with spin-density-wave instability in layered CeO_{1-x}F_xFeAs. *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008), 247002

- [25] DONG, J. ; ZHANG, H.J. ; XU, G. ; LI, Z. ; LI, G. ; HU, W.Z. ; WU, D. ; CHEN, G.F. ; DAI, X. ; LUO, J.L. ; FANG, Z. ; WANG, N.L.: Competing orders and spin-density-wave instability in $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$. *Europhys. Lett.* **83** (2008), 27006
- [26] ROTTER, M. ; TEGEL, M. ; JOHRENDT, D.: Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008), 107006
- [27] MAZIN, I.I.: Superconductivity gets an iron boost. *Nature* **464** (2010), 183–186
- [28] SHABBIR, B. ; WANG, X. ; GHORBANI, S.R. ; SHEKHAR, C. ; DOU, S. ; SRIVASTAVA, O.N.: Hydrostatic pressure: a very effective approach to significantly enhance critical current density in granular iron pnictide superconductors. *Sci. Rep.* **5** (2015), 8213
- [29] KONONENKO, V. ; TARENKOV, V. ; BELOGOLOVSKII, M. ; DÖRING, S. ; SCHMIDT, S. ; SEIDEL, P.: Tracing the evolution of the two energy gaps in magnesium diboride under pressure. *Low Temp. Phys.* **41** (2015), 4
- [30] LEE, N.H. ; JUNG, S.G. ; KIM, D.H. ; KANG, W.N.: Potassium-doped BaFe_2As_2 superconducting thin films with a transition temperature of 40 K. *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010), 202505
- [31] SEFAT, A.S. ; JIN, R. ; MCGUIRE, M.A. ; SALES, B.C. ; SINGH, D.J. ; MANDRUS, D.: Superconductivity at 22 K in Co-doped BaFe_2As_2 crystals. *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008), 117004
- [32] IIDA, K. ; HÄNISCH, J. ; HÜHNE, R. ; KURTH, F. ; KIDSZUN, M. ; HAINDL, S. ; WERNER, J. ; SCHULTZ, L. ; HOLZAPFEL, B.: Strong T_c dependence for strain epitaxial $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ thin films. *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009), 192501
- [33] LEE, S. ; JIANG, J. ; WEISS, J.D. ; FOLKMAN, C.M. ; BARK, C.W. ; TARANTINI, C. ; XU, A. ; ABRAIMOV, D. ; POLYANSKII, A. ; NELSON, C.T. ; ZHANG, Y. ; BAEK, S.H. ; JANG, H.W. ; YAMAMOTO, A. ; KAMETANI, F. ; PAN, X.Q. ; HELLSTROM, E.E. ; GUREVICH, A. ; EOM, C.B. ; LARBALESTIER, D.C.: Weak-link behavior of grain boundaries in superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ bicrystals. *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009), 212505
- [34] CHOI, K.Y. ; KIM, S.H. ; CHOI, C. ; JUNG, M.H. ; WANG, X.F. ; CHEN, X.H. ; NOH, J.D. ; LEE, S.I.: Two s-wave gap symmetry for single crystals of the superconductor $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$. *Physica C* **470** (2010), 506–507
- [35] CAO, G. ; JIANG, S. ; WANG, C. ; LI, Y. ; REN, Z. ; TAO, Q. ; DAI, J. ; XU, Z.-A.: Superconductivity around quantum critical point in P-doped iron arsenides. *Physica C* **470** (2010), 1-2, 458–459
- [36] ROTTER, M. ; HIEKE, C. ; JOHRENDT, D.: Different response of the crystal structure to isoelectronic doping in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ and $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B* **82** (2010), 014513

- [37] KAWAGUCHI, T. ; SAKAGAMI, A. ; MORI, Y. ; TABUCHI, M. ; UJIHARA, T. ; TAKEDA, Y. ; IKUTA, H.: The strain effect on the superconducting properties of $\text{BaFe}_2(\text{As}, \text{P})_2$ thin films grown by molecular beam epitaxy. *Supercond. Sci. Technol.* **27** (2014), 065005
- [38] REN, Z.A. ; LU, W. ; YANG, J. ; YI, W. ; SHEN, X.L. ; LI, Z.C. ; CHE, G.C. ; DONG, X.L. ; SUN, L.L. ; ZHOU, F. ; ZHAO, Z.X.: Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. *Chin. Phys. Lett.* **25** (2008), 6, 2215–2216
- [39] IIDA, K. ; HÄNISCH, J. ; TARANTINI, C. ; KURTH, F. ; JAROSZYNSKI, J. ; UEDA, S. ; NAITO, M. ; ICHINOSE, A. ; TSUKADA, I. ; REICH, E. ; GRINENKO, V. ; SCHULTZ, L. ; HOLZAPFEL, B.: Oxypnictide $\text{SmFeAs}(\text{O}, \text{F})$ superconductor: a candidate for high-field magnet applications. *Sci. Rep.* **3** (2013), 2139
- [40] REN, Z.A. ; CHE, G.C. ; DONG, X.L. ; YANG, J. ; LU, W. ; YI, W. ; SHEN, X.L. ; LI, Z.C. ; SUN, L.L. ; ZHOU, F. ; ZHAO, Z.X.: Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides $\text{ReFeAsO}_{1-\delta}$ (Re = rare-earth metal) without fluorine doping. *Europhys. Lett.* **83** (2008), 17002
- [41] GUO, Y. F. ; SHI, Y. G. ; YU, S. ; BELIK, A. A. ; MATSUSHITA, Y. ; TANAKA, M. ; KATSUYA, Y. ; KOBAYASHI, K. ; NOWIK, I. ; FELNER, I. ; AWANA, V. P. S. ; YAMAURA, K. ; TAKAYAMA-MUROMACHI, E.: Large decrease in the critical temperature of superconducting $\text{LaFeAsO}_{0.85}$ compounds doped with 3nonmagnetic Zn impurities. *Phys. Rev. B* **82** (2010), 054506
- [42] WEN, H.H. ; MU, G. ; FANG, L. ; YANG, H. ; ZHU, X.: Superconductivity at 25 K in hole-doped $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OFeAs}$. *Europhys. Lett.* **82** (2008), 17009
- [43] ISHIDA, K. ; NAKAI, Y. ; HOSONO, H.: To what extent iron-pnictide new superconductors have been clarified: a progress report. *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009), 6
- [44] KASAHARA, S. ; FUJII, H. ; TAKEYA, H. ; MOCHIKU, T. ; THAKUR, A.D. ; HIRATA, K.: Low temperature specific heat of superconducting ternary intermetallics $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Ge}_4$, $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{Si}_4$, with $\text{U}_3\text{Ni}_4\text{Si}_4$ -type structure. *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008), 385204
- [45] KURIAN, J. ; BUCKOW, A. ; RETZLAFF, R. ; ALFF, L.: Search for superconductivity in LaNiP_2 ($P = \text{Bi}, \text{Sb}$) thin films grown by reactive molecular beam epitaxy. *Physica C* **484** (2013), 171–174
- [46] BUCKOW, A. ; RETZLAFF, R. ; KURIAN, J. ; ALFF, L.: Growth of superconducting epitaxial LaNi_xBi_2 pnictide thin films with a Bi square net layer by reactive molecular beam epitaxy. *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013), 015014
- [47] SHEIN, I.R. ; KOZHEVNIKOV, V.L. ; IVANOVSKII, A.L.: Electronic structure and Fermi surface of the superconductors LaNiBiO and LaCuBiO from first principles. *Phys. Rev. B* **78** (2008), 104519

- [48] RETZLAFF, R. ; BUCKOW, A. ; KOMISSINSKIY, P. ; RAY, S. ; SCHMIDT, S. ; MÜHLIG, H. ; SCHMIDL, F. ; SEIDEL, P. ; KURIAN, J. ; ALFF, L.: Superconductivity and role of pnictogen and Fe substitution in 112-LaPd_xPn₂ (Pn=Sb,Bi). *Phys. Rev. B* **91** (2015), 104519
- [49] FUJII, H. ; SATO, A.: Superconductivity in SrPd₂Ge₂. *Phys. Rev. B* **79** (2009), 224522
- [50] ZHANG, Y.Z. ; OPAHLE, I. ; JESCHKE, H.O. ; VALENTÍ, R.: Itinerant nature of magnetism in iron pnictides: A first-principles study. *Phys. Rev. B* **81** (2010), 094505
- [51] LUINE, J. ; BULMAN, J. ; BURCH, J. ; DALY, K. ; LEE, A. ; PETTIETTE-HALL, C. ; SCHWARZBECK, S. ; MILLER, D.: Characteristics of high performance YBa₂Cu₃O₇ step-edge junctions. *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992), 1128
- [52] JIA, C.L. ; KABIUS, B. ; URBAN, K. ; HERRMANN, K. ; SCHUBERT, J. ; ZANDER, W. ; BRAGINSKI, A.I.: The microstructure of epitaxial YBa₂Cu₃O₇ films on steep steps in LaAlO₃ substrates. *Physica C* **196** (1992), 3-4, 211–226
- [53] YI, H.R. ; IVANOV, Z.G. ; WINKLER, D. ; ZHANG, Y.M. ; OLIN, H. ; LARSSON, P. ; CLAESON, T.: Improved step edges on LaAlO₃ substrates by using amorphous carbon etch masks. *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994), 1177
- [54] CHAR, K. ; COLCLOUGH, M.S. ; GARRISON, S.M. ; NEWMAN, N. ; ZAHARCHUK, G.: Bi-epitaxial grain boundary junctions in YBa₂Cu₃O₇. *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991), 733
- [55] ROSNER, S.J. ; CHAR, K. ; ZAHARCHUK, G.: Microstructure of biepitaxial grain boundary junctions in YBa₂Cu₃O₇. *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992), 1010
- [56] HILGENKAMP, H. ; MANNHART, J.: Grain boundaries in high-T_c superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **74** (2002), 485–549
- [57] SCHMIDT, S. ; DÖRING, S. ; SCHMIDL, F. ; KURTH, F. ; IIDA, K. ; HOLZAPFEL, B. ; KAWAGUCHI, T. ; MORI, Y. ; IKUTA, H. ; SEIDEL, P.: Bicrystalline Grain Boundary Junctions of Co-doped and P-doped Ba-122 Thin Films. *J. Phys. Conf. Series* **507** (2014), 1, 012046
- [58] GAO, Y. ; MERKLE, K.L. ; BAI, G. ; CHANG, H.L.M. ; LAM, D.J.: Structure and composition of grain boundary dislocation cores and stacking faults in MOCVD-grown YBa₂Cu₃O₇ thin films. *Physica C* **174** (1991), 1-3, 1–10
- [59] CHISHOLM, M.F. ; SMITH, D.A.: Low-angle tilt grain boundaries in YBa₂Cu₃O₇ superconductors. *Philos. Mag. A* **59** (1989), 2, 181–197
- [60] CHISHOLM, M.F. ; PENNYCOOK, S.J.: Structural origin of reduced critical currents at YBa₂Cu₃O₇ grain boundaries. *Nature* **351** (1991), 47
- [61] BROWNING, N.D. ; BUBAN, J.B. ; NELLIST, P.D. ; NORTON, D.P. ; CHISHOLM, M.F. ; PENNYCOOK, S.J.: The atomic origins of reduced critical current at [001] tilt grain boundaries in YBa₂Cu₃O₇ thin films. *Physica C* **294** (1998), 3, 183–193

- [62] HILGENKAMP, H. ; MANNHART, J.: Superconducting and normal-state properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -bicrystal grain boundary junctions in thin films. *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998), 265–267
- [63] HOLZAPFEL, B. ; VEREBELYI, D. ; CANTONI, C. ; PARANTHAMAN, M. ; SALES, B. ; FEENSTRA, R. ; CHRISTEN, D. ; NORTON, D.P.: Low angle grain boundary transport properties of undoped and doped Y123 thin film bicrystals. *Physica C* **341** (2000), 3, 1431–1434
- [64] MILLER, D.J. ; ROBERTS, T.A. ; KANG, J.H. ; TALVACCHIO, J. ; BUCHHOLZ, D.B. ; CHANG, R.P.H.: Meandering grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ bi-crystal thin films. *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995), 19, 2561–2563
- [65] FELDMANN, D.M. ; HOLESINGER, T.G. ; FEENSTRA, R. ; CANTONI, C. ; ZHANG, W. ; RUPICH, M. ; LI, X. ; DURRELL, J.H. ; GUREVICH, A. ; LARBALESTIER, D.C.: Mechanisms for enhanced supercurrent across meandered grain boundaries in high-temperature superconductors. *J. Appl. Phys.* **102** (2007), 083912
- [66] MOECKLY, B.H. ; LANTHROP, D.K. ; BUHRMAN, R.A.: Electromigration study of oxygen disorder and films-boundary effects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films. *Phys. Rev. B* **47** (1993), 400–417
- [67] MOECKLY, B.H. ; BUHRMAN, R.A.: Electromagnetic properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film grain-boundary weak links. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5** (1995), 3414–3417
- [68] HALBRITTER, J.: Pair weakening and tunnel channels at cuprate interfaces. *Phys. Rev. B* **46** (1992), 14861–14871
- [69] SARNELLI, E. ; TESTA, G. ; ESPOSITO, E.: A two-channel model as a possible microscopic configuration of the barrier in high- T_c grain boundary junctions. *J. Supercond.* **7** (1993), 387–390
- [70] HARLINGEN, D.J. V.: Phase-sensitive tests of the symmetry of the pairing state in the high-temperature superconductors - evidence for $d_{x^2-y^2}$ symmetry. *Rev. Mod. Phys.* **67** (1995), 515–535
- [71] TSUEI, C.C. ; KIRTLEY, J.R.: Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **72** (2000), 969–1016
- [72] MANNHART, J. ; BIELEFELDT, H. ; GOETZ, B. ; HILGENKAMP, H. ; SCHMEHL, A. ; SCHNEIDER, C.W. ; SCHULZ, R.R.: Grain boundaries in high- T_c superconductors: insights and improvements. *Philos. Mag. B* **80** (2000), 827–834
- [73] RWE DEUTSCHLAND: *Weltpremiere in Essen: RWE integriert erstmalig Supraleiterkabel in bestehendes Stromnetz*. <http://www.rwe.com/web/cms/de/289390/rwe-deutschland/presse/pressemitteilung/?pmid=4011069>, 30. April 2014. – Zugriff am: 19.12.2016

- [74] PRUSSEIT, W. ; SIGL, G. ; NEMETSCHKE, R. ; HOFFMANN, C. ; HANDKE, J. ; LÜMKEMANN, A. ; KINDER, H.: Commercial coated conductor fabrication based on inclined substrate deposition. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** (2005), 2, 2608–2610
- [75] VEREBELYI, D.T. ; CHRISTEN, D.K. ; FEENSTRA, R. ; CANTONI, C. ; GOYAL, A. ; LEE, D.F. ; PARANTHAMAN, M. ; AHRENDT, P.N. ; DEPAULA, R.F. ; GROVES, J.R. ; PROTEAU, C.: Low angle grain boundary transport in YBa₂Cu₃O₇ coated conductors. *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000), 1755
- [76] GOYAL, A. ; SPECHT, E.D. ; KROEGER, D.M. ; MASON, T.A. ; DINGLEY, D.J. ; RILEY, G.N. ; RUPICH, M.W.: Grain boundary misorientation and percolative current paths in high-J_c powder-in-tube (Bi,Pb)₂Sr₃Ca₃Cu₃O_x. *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995), 21, 2903–2904
- [77] KESTER, D.J. ; MESSIER, R.: Phase control of cubic boron nitride thin films. *J. Appl. Phys.* **72** (1992), 2, 504–513
- [78] KÖLLE, D. ; KLEINER, R. ; LUDWIG, F. ; DANTSKEER, E. ; CLARKE, J.: High-transition-temperature superconducting quantum interference devices. *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999), 631–686
- [79] KITA, S. ; TANABE, H. ; KOBAYASHI, T.: Millimeter-wave detection by GBJJ using high-T_c superconducting YBaCuO films. *IEEE Trans. Magn.* **25** (1998), 907–910
- [80] LIKHAREV, K.K. ; SEMENOV, V.K.: RSFQ logic/memory family: a new Josephson-junction technology for sub-terahertz-clock-frequency digital systems. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **1** (1991), 3–28
- [81] IVANOV, Z.G. ; NILSSON, P.Å. ; WINKLER, D. ; ALARCO, J.A. ; CLAESON, T. ; STEPANTSOV, E.A. ; TZALENCHUK, A.Y.: Weak links and dc SQUIDS on artificial nonsymmetric grain boundaries in YBa₂Cu₃O₇. *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991), 3030
- [82] KATASE, T. ; ISHIMARU, Y. ; TSUKAMOTO, A. ; HIRAMATSU, H. ; KAMIYA, T. ; TANABE, K. ; HOSONO, H.: Advantageous grain boundaries in iron pnictide superconductors. *Nat. Commun.* **2** (2011), 409, 1–6
- [83] HIRAMATSU, H. ; KATASE, T. ; ISHIMARU, Y. ; TSUKAMOTO, A. ; KAMIYA, T. ; TANABE, K. ; HOSONO, H.: Microstructure and transport properties of [001]-tilt bicrystal grain boundaries in iron pnictide superconductor, cobalt-doped BaFe₂As₂. *Mater. Sci. Eng., B* **177** (2012), 515–519
- [84] SHATERNIK, V. ; SHAPOVALOV, A. ; BELOGOLOVSKII, M. ; SUVOROV, O. ; DÖRING, S. ; SCHMIDT, S. ; SEIDEL, P.: Transition from Coulomb blockade to resonant transmission regime in superconducting tunnel junctions with W-doped Si barriers. *Mater. Res. Express* **1** (2014), 2, 026001
- [85] SHATERNIK, V. ; SHAPOVALOV, A. ; BELOGOLOVSKII, M. ; DÖRING, S. ; SCHMIDT, S. ; SEIDEL, P.: Tunneling characteristics of superconducting junctions with inhomogeneous tunnel barriers. *Materialwiss. und Werkstofftech.* **44** (2013), 205–209

- [86] SHATERNIK, V. ; SHAPOVALOV, A. ; SUVOROV, O. ; DÖRING, S. ; SCHMIDT, S. ; SEIDEL, P.: Charge transport under microwave irradiation in Josephson heterostructures superconductor-doped semiconductor-superconductor. *IEEE Internat. Kharkov Symp.* **1** (2013), 655–657
- [87] DÖRING, S. ; REIFERT, D. ; HASAN, N. ; SCHMIDT, S. ; SCHMIDL, F. ; TYMPEL, V. ; KURTH, F. ; IIDA, K. ; HOLZAPFEL, B. ; WOLF, T. ; SEIDEL, P.: Excess currents in planar $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2/\text{TiO}_x/\text{Pb}$ Josephson junctions. *Phys. Status Solidi B* **252** (2015), 12, 2858–2866
- [88] JOSEPHSON, B.D.: Possible new effects in superconductive tunneling. *Phys. Lett.* **1** (1962), 251–253
- [89] SHAPIRO, S.: Josephson Currents in Superconducting Tunneling: The Effect of Microwaves and Other Observations. *Phys. Rev. Lett.* **11** (1963), 80–82
- [90] SEIDEL, P. ; SIEGEL, M. ; HEINZ, E.: Microwave-induced steps in High- T_C Josephson junctions. *Physica C* **180** (1991), 285–287
- [91] NIEMEYER, J. ; KATARIA, N.D. ; DIETRICH, M.R. ; POLITIS, C. ; KOCH, H. ; SCHÖLLHORN, R. ; EICKENBUSCH, H.: Ac-Josephson effect in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ point contact junctions. *Z. Phys. B* **69** (1987), 1–9
- [92] EARLY, E.A. ; CLARK, A.F. ; CHAR, K.: Half-integral constant voltage steps in high- T_c grain boundary junctions. *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993), 3357–3359
- [93] EARLY, E.A. ; STEINER, R.L. ; CLARK, A.F. ; CHAR, K.: Evidence for parallel junctions with high- T_c grain-boundary junctions. *Phys. Rev. B* **50** (1994), 9409–9418
- [94] TERPSTRA, D. ; IJSSELSTEIJN, R.P.J. ; ROGALLA, H.: Subharmonic Shapiro steps in high- T_c Josephson junctions. *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995), 2286–2288
- [95] ILI'CHEV, E. ; ZAKOSARENKO, V. ; IJSSELSTEIJN, R.P.J. ; HOENIG, H.E. ; SCHULZE, V. ; MEYER, H.-G. ; GRAJCAR, M. ; HLUBINA, R.: Anomalous periodicity of the current-phase relationship of grain-boundary Josephson junctions in high- T_c superconductors. *Phys. Rev. B* **60** (1999), 3096–3099
- [96] SAITOH, K. ; ISHIMARU, Y. ; FUKU, H. ; ENOMOTO, Y.: A model analysis for current-voltage characteristics of superconducting weak links. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **36** (1997), 3A, 272–275
- [97] AMBEGAOKAR, V. ; BARATOFF, A.: Tunneling between superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **10** (1963), 11, 486–489
- [98] AMBEGAOKAR, V. ; BARATOFF, A.: Tunneling between superconductors - Errata. *Phys. Rev. Lett.* **11** (1963), 2, 104
- [99] MÜHLSCHLEGEL, B.: Die thermodynamischen Funktionen des Supraleiters. *Z. Physik A* **155** (1959), 313–327

- [100] WANG, D. ; LU, H.Y. ; WANG, Q.H.: The finite temperature effect on Josephson junction between an s-wave superconductor and an $s\pm$ -wave superconductor. *Chin. Phys. Lett.* **30** (2013), 077404
- [101] MOOR, A. ; VOLKOV, A.F. ; EFETOV, K.B.: realization of the π -state in junctions formed by multiband superconductors with a spin density wave. *Phys. Rev. B* **87** (2013), 100504
- [102] NAPPI, C. ; NICOLA, S. D. ; ADAMO, M. ; SARNELLI, E.: Model prediction of high-temperature π -states in iron pnictide superconductor-insulator-superconductor Josephson junctions. *Europhys. Lett.* **102** (2013), 47007
- [103] OWEN, C.S. ; SCALAPINO, D.J.: Vortex structure and critical currents in Josephson junctions. *Phys. Rev.* **164** (1967), 2, 538–544
- [104] BARONE, A. ; PATERNO, G. ; RUSSO, M. ; VAGLIO, R.: Diffraction and interference phenomena in single Josephson junctions. *Phys. Status Solidi A* **41** (1977), 393–401
- [105] YAMASHITA, T. ; ONODERA, Y.: Magnetic-field dependence of Josephson current influenced by self-field. *J. Appl. Phys.* **38** (1967), 9, 3523–3525
- [106] SCHWIDTAL, K.: Type-I and type-II superconductivity in wide Josephson junctions. *Phys. Rev. B* **2** (1970), 7, 2526–2532
- [107] PETERSON, R.L. ; EKin, J.W.: Critical-current diffraction patterns of grain-boundary Josephson weak links. *Phys. Rev. B* **42** (1990), 13, 8014–8018
- [108] MATISOO, J.: Critical currents and current distributions in Josephson junctions. *J. Appl. Phys.* **40** (1969), 4, 1813–1820
- [109] BUCKEL, W. ; KLEINER, R.: *Supraleitung - Grundlagen und Anwendungen. 6. Auflage.* Wiley-VCH, 2004
- [110] DÖRRER, L. ; WUNDERLICH, S. ; SCHMIDL, F. ; SCHNEIDEWIND, H. ; HÜBNER, U. ; SEIDEL, P.: Development of planar thin film HTSC-SQUID gradiometers for different applications. *Appl. Supercond.* **6** (1997), 349–354
- [111] WOLLMAN, D.A. ; HARLINGEN, D.J. V. ; LEE, W.C. ; GINSBERG, D.M. ; LEGGETT, A.J.: Experimental determination of the superconducting pairing state in YBCO from the phase coherence of YBCO-Pb dc SQUIDS. *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), 13, 2134–2137
- [112] KUROKI, K. ; ONARI, S. ; ARITA, R. ; USUI, H. ; TANAKA, Y. ; KONTANI, H. ; AOKI, H.: Unconventional pairing origin from the disconnected Fermi surfaces of superconducting $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008), 087004
- [113] MAZIN, I.I. ; SINGH, D.J. ; JOHANNES, M.D. ; DU, M.H.: Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008), 057003

- [114] SCHMIDT, S. ; DÖRING, S. ; TYMPEL, V. ; SCHMIDL, F. ; HAINDL, S. ; IIDA, K. ; HOLZAPFEL, B. ; SEIDEL, P.: Josephson and tunneling junctions with thin films of iron based superconductors. *Physics Procedia* **36** (2012), 82–87
- [115] SEIDEL, P. ; SCHMIDL, F. ; GROSSE, V. ; DÖRING, S. ; SCHMIDT, S. ; KIDSZUN, M. ; HAINDL, S. ; MÖNCH, I. ; SCHULTZ, L. ; HOLZAPFEL, B.: Iron pnictide thin film junctions. *Adv. Sci. Technol.* **75** (2009), 136–140
- [116] DÖRING, S. ; SCHMIDT, S. ; SCHMIDL, F. ; TYMPEL, V. ; HAINDL, S. ; KURTH, F. ; IIDA, K. ; MÖNCH, I. ; HOLZAPFEL, B. ; SEIDEL, P.: Development of iron-based superconducting devices. *Physics Procedia* **27** (2012), 296–299
- [117] DÖRING, S. ; SCHMIDT, S. ; SCHMIDL, F. ; TYMPEL, V. ; HAINDL, S. ; KURTH, F. ; IIDA, K. ; HOLZAPFEL, B. ; SEIDEL, P.: Planar hybrid superconductor-normal metal-superconductor thin film junctions based on $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$. *Physica C* **478** (2012), 15–18
- [118] SCHMIDT, S. ; DÖRING, S. ; HASAN, N. ; SCHMIDL, F. ; TYMPEL, V. ; KURTH, F. ; IIDA, K. ; IKUTA, H. ; WOLF, T. ; SEIDEL, P.: Josephson effects at iron pnictide superconductors: Approaching phase-sensitive experiments. *Phys. Status Solidi B* **254** (2017), 1600165
- [119] DÖRING, S. ; SCHMIDT, S. ; GOTTWALS, S. ; SCHMIDL, F. ; TYMPEL, V. ; MÖNCH, I. ; KURTH, F. ; IIDA, K. ; HOLZAPFEL, B. ; SEIDEL, P.: Influence of the spreading resistance on the conductance spectrum of planar hybrid thin film SNS'junctions based on iron pnictides. *J. Phys. Conf. Series* **507** (2014), 012008
- [120] OXFORD INSTRUMENTS: *Helium3 refridgerator without 1 K pot Heliox VT*
- [121] IIDA, K. ; HAINDL, S. ; KURTH, F. ; HÄNISCH, J. ; SCHULTZ, L. ; HOLZAPFEL, B.: $\text{BaFe}_2\text{As}_2/\text{Fe}$ bilayers with [001]-tilt grain boundary on MgO and SrTiO_3 bicrystal substrates. *Physics Procedia* **45** (2013), 189–192
- [122] THERSLEFF, T. ; IIDA, K. ; HAINDL, S. ; KIDSZUN, M. ; POHL, D. ; HARTMANN, A. ; KURTH, F. ; HÄNISCH, J. ; HÜHNE, R. ; RELINGHAUS, B. ; SCHULTZ, L. ; HOLZAPFEL, B.: Coherent interfacial bonding on the FeAs tetrahedron in $\text{Fe}/\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ bilayers. *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010), 022506
- [123] KURTH, F. ; IIDA, K. ; TROMMLER, S. ; NENKOV, K. ; ENGELMANN, J. ; OSWALD, S. ; WERNER, J. ; SCHULTZ, L. ; HOLZAPFEL, B. ; HAINDL, S.: Electronic phase diagram of disordered Co doped $\text{BaFe}_2\text{As}_2 - \delta$. *Supercond. Sci. Technol.* **26** (2013), 025014
- [124] TARANTINI, C. ; IIDA, K. ; HÄNISCH, J. ; KURTH, F. ; JAROSZYNSKI, J. ; SUMIYA, N. ; CHIHARA, M. ; HATANO, T. ; IKUTA, H. ; SCHMIDT, S. ; SEIDEL, P. ; HOLZAPFEL, B. ; LARBALESTIER, D.C.: Intrinsic and extrinsic pinning in $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$: vortex trapping and lock-in by the layered structure. *Sci. Rep.* **6** (2016), 36047

- [125] KAWAGUCHI, T. ; UEMURA, H. ; OHNO, T. ; TABUCHI, M. ; UJIHARA, T. ; TAKEDA, Y. ; IKUTA, H.: Molecular beam epitaxy growth of superconducting NdFeAs(O,F) thin films using a F-getter and a novel F-doping method. *Appl. Phys Express* **4** (2011), 083102
- [126] UEMURA, H. ; KAWAGUCHI, T. ; OHNO, T. ; TABUCHI, M. ; UJIHARA, T. ; TAKEDA, Y. ; IKUTA, H.: Substrate dependence of the superconducting properties of NdFeAs(O,F) thin films. *Solid State Commun.* **152** (2012), 735–739
- [127] ADACHI, S. ; SHIMODE, T. ; MIURA, M. ; CHIKUMOTO, N. ; TAKEMORI, A. ; NAKAO, K. ; OSHIKUBO, Y. ; TANABE, K.: Pulsed laser deposition of BaFe₂(As,P)₂ superconducting thin films with high critical current density. *Supercond. Sci. Technol.* **25** (2012), 105015
- [128] SAKAGAMI, A. ; KAWAGUCHI, T. ; TABUCHI, M. ; UJIHARA, T. ; TAKEDA, Y. ; IKUTA, H.: Critical current density and grain boundary property of BaFe₂(As,P)₂ thin films. *Physica C* **494** (2013), 181–184
- [129] SHITARA, T. ; EBERL, K.: Electronic properties of InGaP grown by solid-source molecular-beam epitaxy with a GaP decomposition source. *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994), 356
- [130] KURTH, F. ; REICH, E. ; HÄNISCH, J. ; ICHINOSE, A. ; TSUKADA, I. ; HÜHNE, R. ; TROMMLER, S. ; ENGELMANN, J. ; SCHULTZ, L. ; HOLZAPFEL, B. ; IIDA, K.: Versatile fluoride substrates for Fe-based superconducting thin films. *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013), 142601
- [131] KOONCE, C.S. ; COHEN, M.L.: Superconducting transition temperature of semiconducting SrTiO₃. *Phys. Rev.* **163** (1967), 2, 380–390
- [132] TINKHAM, M.: Resistive Transition of high-temperature superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988), 14, 1658–1661
- [133] AMBEGAOKAR, V. ; HALPERIN, B.I.: Voltage due to thermal noise in the dc Josephson effect. *Phys. Rev. Lett.* **22** (1969), 25, 1364–1366
- [134] GROSS, R. ; CHAUDHARI, P. ; DIMOS, D. ; GUPTA, A. ; KOREN, G.: Thermally activated phase slippage in high-T_c grain-boundary Josephson junctions. *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990), 228–231
- [135] BOSCH, J. ; GROSS, R. ; KOYANAGI, M. ; HUEBENER, R.P.: Direct probing of the spatial distribution of the maximum Josephson current in a superconducting tunnel junction. *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985), 13, 1448–1451
- [136] GÜRLICH, C. ; GOLDOBIN, E. ; STRAUB, R. ; DOENITZ, D. ; ARIANDO ; SMILDE, H.J.H. ; HILGENKAMP, H. ; KLEINER, R. ; KOELLE, D.: Imaging of order parameter induced π phase shifts in cuprate superconductors by low-temperature scanning electron microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009), 067011

- [137] DÖRING, S. ; SCHMIDT, S. ; REIFERT, D. ; FELTZ, M. ; MONECKE, M. ; HASAN, N. ; TYMPEL, V. ; SCHMIDL, F. ; ENGELMANN, J. ; KURTH, F. ; IIDA, K. ; MÖNCH, I. ; HOLZAPFEL, B. ; SEIDEL, P.: Hybrid Josephson Junctions with Iron-based and Conventional Superconductor Electrodes. *J. Supercond. Novel Magn.* **28** (2015), 3, 1117–1121
- [138] IIDA, K. ; SATO, H. ; TARANTINI, C. ; HÄNISCH, J. ; JAROSZYNSKI, J. ; HIRAMATSU, H. ; HOLZAPFEL, B. ; HOSONO, H.: High-field transport properties of a P-doped BaFe₂As₂ film on technical substrate. *Sci. Rep.* **7** (2017), 39951

Anhang

Ätzratenbestimmung an Nd(O,F)FeAs

Zur Bestimmung der Abtragungsrate von NdFeAs(O,F) und NdOF per Ionenstrahlätzen wurde Positiv-Fotolack auf die Oberfläche des in Abschnitt 5.2 vorgestellten Schichtstapels aufgebracht. Die Lackstruktur wurde von einer fotolithografischen Maske vorgegeben, die aus eng beieinander liegenden, dünnen Streifen besteht. Sowohl die Stärke der Streifen als auch ihr Abstand variiert auf der Maske zwischen $2\text{ }\mu\text{m}$ und $20\text{ }\mu\text{m}$, um zum einen möglichst viele Lackkanten auf einer Probe abbilden zu können, und zum anderen, um dennoch genügend breite Lackstrukturen zu schaffen, die auf der oxidischen Oberfläche haften bleiben und in den folgenden Prozessen nicht abreißen.

Nach dem Ablösen des Lacks zwischen den Streifen wurde die Probe für 30 Sekunden unter den nachfolgenden Bedingungen geätzt.

- $6,710^{-5}\text{ Pa} = 5,0 \cdot 10^{-7}\text{ Torr}$ Restdruck
- 500 eV Strahlspannung
- $0,96\text{ mA/cm}^2$ Ionenstrahldichte
- 2sccm Argonfluß
- $2,110^{-2}\text{ Pa} = 1,6 \cdot 10^{-4}\text{ Torr}$ Arbeitsdruck (im Ar-Fluß)

Nach Abheben des Lacks wurde eine weitere Belackung mithilfe derselben Maske in einem vorher komplett bedeckten Bereich durchgeführt. Dieser zweiten Belackung folgte ein erneuter Ätzvorgang mittels IBE, der sich der gleichen Parameter bediente, allerdings 60 Sekunden durchgeführt wurde. Nach der Lackentfernung wurden sowohl in dem Bereich des 30-Sekunden-Ätzvorganges, als auch im Bereich des 60-Sekunden-Ätzvorganges strukturelle Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie vorgenommen.

Anhand von Ätzkanten, wie in Abbildung 9.3 dargestellt, konnten die Höhenunterschiede zwischen abgetragenen und nicht abgetragenen Flächen ausgemessen werden. Dadurch konnte die Abtragungsrate auf $40 \pm 15\text{ nm/min}$ bestimmt. Dieser Wert ist sowohl für NdOF als auch NdFeAs(O,F) anwendbar, was anhand von Höhenvergleichen der in der Abbildung deutlich erkennbaren Inseln bestätigt wurde.

Die Mehrzahl dieser vermeintlich aus NdOF bestehenden Inseln ragen zwischen 20 und 30 nm über die Probenoberfläche hinaus. Da nicht geklärt werden kann, ob NdOF außer den Inseln geschlossene Flächen auf der Oberfläche ausbildet, sollte der flächige Abtrag den Wert von 30 nm übersteigen, wobei er nicht zu hoch gewählt werden darf, da sonst die supraleitende Schicht deutlich ausgedünnt werden würde. Daher wurde die für die XRD-Messungen vorgesehene Probe (siehe Abbildung 5.7) für eine Minute flächig abgeätzt, was einem Abtrag von 40 nm entspricht. Dieser Wert gewährleistet, dass die größten NdOF-Phasen an der Oberfläche abgetragen werden und dennoch eine genügend dicke Schicht supraleitenden NdFeAs(O,F) bestehen bleibt.

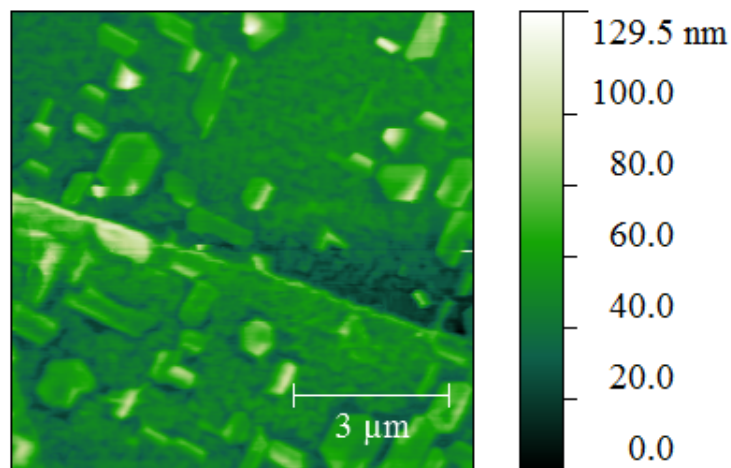


Abb. 9.3: Aufnahme einer durch IBE erzeugten Ätzkante eines NdFeAsO/NdOF-Schichtstapels mittels Rasterkraftmikroskop. In der oberen Hälfte ist der durch IBE gedünnte Bereich zu sehen, unterhalb die unveränderte Oberfläche.

Danksagung

Ich danke allen Menschen, die mich bei der Fertigstellung dieser Dissertation unterstützten.

Besonderer Dank gilt hierbei Prof. Paul Seidel, der es mir nicht nur ermöglichte, die Arbeit in seiner Arbeitsgruppe schreiben zu können, sondern auch großen Anteil an den Interpretationen der Ergebnisse hatte. Ich danke weiterhin apl. Prof. Dr. Frank Schmidl, welcher mich mit Offenheit und Herzlichkeit betreute und trotz seines vollgepackten Terminkalenders stets ein offenes Ohr und meist sogleich einen Lösungsvorschlag für meine Probleme hatte. Er und viele andere aktuelle und ehemalige Mitglieder der Arbeitsgruppe, es seien hier Sylvia Stender, David Reifert, Christian Katzer, Steffi Koch, Markus Westerhausen, Gerd Hofmann, Leonie Kaczmarek und Florian Wittkämper erwähnt, sorgten für ein angenehmes und produktives Arbeitsklima. Mein Dank gilt außerdem den Elektronik- und Mechanikwerkstätten und der Technikabteilung der AG Tieftemperaturphysik um Tobias Eißmann, Lutz Föllmer, Kristina Garlipp, Holger Mühlig, Ralf Neubert, Matthias Thürk und Volker Tympel, die ein meist reibungsloses Arbeiten erst ermöglichten. Das gleiche gilt für Carmen Voigt aus der AG Experimentelle Festkörperphysik, mit deren Hilfe wichtige Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop entstanden. Ich danke der Landesgraduiertenförderung Thüringen für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Europäischen Kommission für die Finanzierung der Forschungsprojekte, in deren Umfeld viele der hier gezeigten Ergebnisse erzielt wurden. Den Mitarbeitern vom IFW Dresden um Prof. Bernhard Holzapfel, Dr. Kazumasa Iida, Dr. Ingolf Mönch und vor allem Fritz Kurth danke ich herzlich für die *vielschichtige* Zusammenarbeit, ebenso Prof. Lambert Alff und Reiner Retzlaff von der TU Darmstadt, sowie Prof. Ikuta's Team in Nagoya, insbesondere Naoki Sumiya.

Ganz besonders danke ich meinen lieben FreundInnen, allen voran Johanna von Nathusius, Richard Zimmermann, Steffen Weyrauch, Mattes Liebsch und Claudia Reichardt für ihre Unterstützung in den schwierigen Phasen der Erstellung dieser Dissertation. Ich danke allen Juggern in Jena für die schönste Zerstreuung, die man sich vorstellen kann. Hervorheben möchte ich hier meinen Freund und Mitdoktoranden Sebastian Döring für die großartige Zusammenarbeit in den vergangenen Jahren. Wir ergänzten uns perfekt und es ist daher nur folgerichtig festzuhalten, dass sein Anteil am Gelingen dieser Doktorarbeit unschätzbar hoch ist.

Zum Schluss danke ich meiner großen und meiner kleinen Familie für ihr unendliches Verständnis und Vertrauen. Danke Neele, danke Taro.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Bei der Auswahl und Anfertigung folgenden Materials waren mir die nachstehenden Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich behilflich:

Fritz Kurth (IFW Dresden)

führte die Röntgenbeugungsexperimente am Material $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ durch, die in Abb. 5.5 und Abb. 5.7 gezeigt sind.

Carmen Voigt (AG experimentelle Festkörperphysik, FSU Jena)

war bei der Erstellung der TEM-Aufnahmen des Materials $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ behilflich (siehe Abb. 5.2).

Naoki Sumiya und Prof. Hiroshi Ikuta (Universität Nagoya)

waren für die Erstellung der STEM-Aufnahmen in Abb. 5.4 verantwortlich.

Leonid Satrapinskyy und Tomáš Plecenik (Comenius-Universität Bratislava)

führten die FIB-Präparation von LaPd_xSb_2 (siehe Abb. 4.5) durch und erstellte die dazugehörigen REM-Aufnahmen.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung vom 15.04.2014 der Physikalisch-Astronomischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, 15. Mai 2018

Unterschrift